# Über gehärtete Öle.

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

**Karl Heber**

aus **Eisleben.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

---

**Weida i. Thür.**
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1915.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

**Paal** und **Hantzsch.**

**Leipzig,** den 3. August 1914.

**Der Procancellar**
Kirchner.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546828_0092

# Einleitung.

Von jeher wurde es in der Seifen- und Kerzenindustrie als großer Übelstand empfunden, daß die Fette, die man als Rohmaterial verwandte, nicht vollständig ausgenutzt werden konnten. Die Fette bestehen aus einem Gemisch von Glyceriden fester und flüssiger Fettsäuren, zu ersteren rechnet die Palmitin- und die Stearinsäure, zu letzteren die Ölsäure. Die flüssigen Fettsäuren sind nun für die Kerzenindustrie, die nur mit festen, harten Materialien arbeitet, unverwendbar, auch für die Seifenindustrie besitzen sie nur geringeren Wert. Aus demselben Grunde ist auch die große Zahl der fetten Öle, von denen viele an sich recht billig und in hinreichender Menge zu beschaffen wären, nicht zu gebrauchen, da sich dieselben zum weitaus größten Teile aus Glyceriden flüssiger Fettsäuren, wie der Öl-, Linol- und Linolensäure, zusammensetzen. Eine Erfindung, die es gestatten würde, diese flüssigen Fettsäuren in den festen Zustand überzuführen, wäre also sehr zu begrüßen gewesen.

An Versuchen dazu hat es nicht gefehlt. Schon lange war die Umwandlung der Ölsäure in die isomere Elaidinsäure vom Schmelzpunkt 51° mittels salpetriger Säure bekannt[1]. Leider jedoch konnte diese Reaktion nicht in der Technik angewendet werden, da die Elaidinsäure sich fettig anfühlt, mit rußender Flamme brennt, auch von der salpetrigen Säure nicht völlig zu befreien ist. Endlich ist diese Reaktion stark umkehrbar und daher nur sehr unvollständig. Die Spaltung

[1] Boudet, Liebig's Ann. IV, S. 11; Laurent, Liebig's Ann. XXVIII, S. 253; Meyer, Liebig's Ann. XXXV, S. 174.

der Ölsäure durch schmelzendes Kalihydrat in Palmitin- und Essigsäure nach Varrentrapp[1], wie sie in den Jahren um 1875 von Fournier in Marseille in großem Maßstabe ausprobiert wurde, lieferte ein schmieriges Produkt von unangenehmem Geruche. Wertlos war die Umwandlung von Ölsäure in Stearolakton (Schmelzpunkt 47—48°) durch Zinkchlorid bei genau 185°[2], da nur ein Teil der Ölsäure angegriffen wurde. Besser war schon folgender Weg: Man ließ konz. Schwefelsäure auf die Fette einwirken, dabei lagerte sich diese an die Doppelbindung der Ölsäure an unter Bildung des Schwefelsäureesters der Oxystearinsäure. Durch nachfolgende Behandlung mit Wasserdampf wurde dann dieser Ester unter Bildung von Oxystearinsäure gespalten. Wollte man nun diese Methode in der Technik anwenden, so mußte danach das Reaktionsprodukt einer Destillation unterworfen werden, wobei aus der Oxystearinsäure großenteils wieder Ölsäure und Isoölsäure (Schmelzpunkt 45°) zurückgebildet wurden. Letztere kann zwar in der Kerzenindustrie noch verwandt werden, immerhin wird die Reaktion durch die teilweise Rückbildung von Ölsäure zu einer recht unvollständigen. Ein der Firma Standard Oil Company geschütztes Verfahren[3] sucht durch Umgehung der Destillation die Zersetzung zu verhüten und außerdem Mischbarkeit mit Paraffin herbeizuführen, es werden damit auch gute Ausbeuten erzielt. Daher war eine Zeit lang dieses Verfahren das einzige, das mit Erfolg angewandt wurde.

Nun unterscheiden sich aber die Formeln der flüssigen, in den Fetten und Ölen enthaltenen Fettsäuren von denen der festen nur durch das Fehlen einiger Wasserstoffatome. So enthält z. B. die Ölsäure 2, die Linolsäure 4, die Linolensäure 6 Wasserstoffatome weniger als die Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$. Das Bestreben der Forscher ging daher, als die oben geschilderten wichtigsten der bisher bekannten Verfahren nicht so recht

[1] Liebig's Ann. XXXV, S. 196.

[2] Benedikt, Monatshefte f. Chemie CXV, S. 83.

[3] D. R. P. 174471 vom 6. September 1905; Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 340.

zum Ziele führten, darauf hinaus, durch Anlagerung von Wasserstoff diese ungesättigten Säuren in gesättigte überzuführen.

Aber alle Reduktionsmittel, die sich sonst in der organischen Chemie bewährten, versagten hierbei. Die letzten Versuche sind von Lewkowitsch[1] und von Paal und Roth[2] darüber angestellt worden, sie bestätigen nur diese alte Erfahrung. Noch 1897 wurde Tissier ein Patent zur Hydrierung mit nasc. Wasserstoff unter Druck erteilt[3], es erwies sich jedoch ebenfalls als wertlos[4]. Etwas bessere Erfolge erzielte ein von Goldschmidt[5] gefundenes, von De Wilde und Reychler[6] für technische Zwecke ausgearbeitetes Reduktionsverfahren unter Anwendung von Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bei Temperaturen von etwa 200°. Die Ausbeute an Stearinsäure betrug etwa 70% des theoretischen Betrags, ein Drittel des Jods ging dabei verloren[7]. Das Verfahren war also zu kostspielig, zumal sich die billigere Chlor-[8] oder Bromwasserstoffsäure[9] nach Lewkowitsch als unverwendbar erwiesen, z. T. schon deshalb, weil sie in der Hitze das Metall der Autoclaven zu stark angriffen. Auch war das Verfahren auf flüssige Fette der verseifenden Wirkung der Mineralsäure wegen nicht anwendbar.

Als nun die elektrochemischen Verfahren in vielen Zweigen der Industrie Eingang fanden und teilweise großes Aufsehen erregten, versuchten zahlreiche Forscher, dieselben auch für die Reduzierung der Ölsäure nutzbar zu machen. Den ersten

---

[1] Journ. Soc. Chem. Ind. 1897, S. 389; Seifensiederztg. 1900; Chem. Mittlgen. Nr. 24—34.

[2] K. Roth, Über katalytische Reduktion der Fette, Inauguraldiss. Erlangen, 1909, S. 48.

[3] Franz. Pat. 263158 vom 16. Januar 1897; Russ. Privil. 1499 vom 16. Januar 1897; Chem.-Ztg. 1899, S. 822.

[4] Rosauer und Freundlich, Chem.-Ztg. 1900, S. 566.

[5] Ber. Wiener Akad. Wissenschaften LXXII, S. 366.

[6] Bull. Soc. Chim. 1889, S. 295—296; Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, S. 966.

[7] Chem.-Ztg. 1889, S. 595.

[8] Imbert, D. R. P. 62407 vom 8. August 1891.

[9] Zurrer, Franz. Pat. 263158 vom 16. Januar 1897.

Schritt auf diesem Gebiete tat der Seifenfabrikant Weineck in Stockerau bei Wien[1], er brachte seine Öle in Berührung mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff. Große Erfolge scheint er indessen nicht erzielt zu haben; in der Fachpresse ist kaum eine Erwähnung des Verfahrens zu finden. Ebenso ungünstig schnitt ein Patent von Kueß[2] ab. Magnier, Bragnier und Tissier[3] versuchten dadurch eine bessere Wirkung zu erreichen, daß sie den elektrolytisch erzeugten Wasserstoff erst dann auf die Oleinsäure einwirken ließen, nachdem diese durch Schwefelsäure in die Sulfosäuren umgewandelt war. Die Ausbeuten waren aber auch dabei unbefriedigend[4]. Später wurde diese Methode von Waeser[5] verbessert, inzwischen war aber diese Art der Ölhärtung schon längst durch andere, vorteilhaftere Arbeitsweisen überholt worden. Immerhin soll sich die Ausbeute nach diesem Verfahren bei mehrmaliger Wiederholung bis auf 95% steigern lassen.

Ein weiteres Verfahren aus den früheren Jahren, das seinerzeit in den Fachzeitschriften häufig besprochen wurde, stützt sich auf Patente von A. de Hemptinne, Gent[6]. Dieser ließ den Wasserstoff unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen auf die Öle einwirken, wobei diese in dünnen Schichten über die senkrecht hängenden Polplatten herabrieselten. Diese Arbeitsweise war also sehr sauber und einfach, die Ausbeute an Stearinsäure betrug freilich nur etwa 20%, da bei der Anreicherung derselben die Reaktionsgeschwindigkeit abnahm. Noch ungünstigere Erfolge erzielten elektrolytische Versuchsänderungen von J. Petersen[7], deren

---

[1] Österr. Privil. 10400 vom 19. Juli 1886.

[2] D. R. P. 4566 vom 21. September 1878.

[3] D. R. P. 126446 vom 3. Oktober 1899 und Zusatzpatent 132223.

[4] Seifensiederztg. 1912, Heft 25, S. 662.

[5] D. R. P. 247454 vom 24. März 1911; Ztschr. f. angew. Chemie XXV, S. 1655 (1912).

[6] D. R. P. 167106 vom 30. März 1904; 234543 und 237294; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 322 und 379.

[7] Ztschr. f. Elektrochemie 1905, S. 549; Seifensiederztg. 1905, Heft 28, S. 534.

genauere Beschreibung deshalb erspart werden kann. Es sind hier nur noch zwei Patente von C. F. Boehringer & Söhne[1] zu erwähnen, die sich gleichfalls der elektrolytischen Reduktion bedienten, jedoch die Kathoden mit einer schwammigen Schicht des gleichen Metalls, meist Platin oder Palladium, bedeckten. Die Ausbeuten waren nicht gut. Nach den Patentangaben soll indessen das Öl zuvor in Alkohol gelöst werden — bei den meisten Ölen eine unmögliche Forderung —, außerdem ist von Holde berechnet worden, daß die Kosten für den elektrischen Strom den erstrebten Nutzen erheblich übersteigen. Zu demselben Ergebnis wie C. F. Boehringer & Söhne gelangte, ganz unabhängig von diesen, zu derselben Zeit Fokin[2].

Diese zuletzt genannten Patente, von Boehringer und von Fokin, fußen bereits, bewußt oder unbewußt, auf wichtigen Erfahrungen, die nicht lange zuvor von anderer Seite gemacht worden waren. Aber auch dadurch vermochten weder diese noch die anderen oben geschilderten Patente dieser Jahre der neuen Arbeitsweise gegenüber das Feld zu behaupten, sie bedeuteten bereits damals einen überwundenen Standpunkt. Als einzige Möglichkeit nämlich, das Problem in wirklich befriedigender Weise zu lösen, erkannte man die Anwendung von Reduktionsverfahren unter Mitwirkung von katalytisch wirkenden Metallen. Katalytische Reaktionen waren schon lange bekannt[3], auch die Reduktion organischer Körper war schon vereinzelt mit Katalysatoren gelungen. So hatte z. B. bereits Saytzeff, wie A. Kolbe[4] mitteilt, bei der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin mit Wasserstoff und Palladiumschwarz gute Erfolge. Ferner hatte Cl. Winkler[5] in Freiberg i. S. bei Versuchen zur

---

[1] D. R. P. 187788 vom 10. März 1906; D. R. P. 189322 vom 24. April 1906; Chem. Zentralbl. 1907, II, 1287; 1908, I, 185.

[2] Ztschr. f. Elektrochemie vom 12. Oktober 1906.

[3] Clement und Desormes, Darstellung der Schwefelsäure mittels nitroser Gase, Ann. de Chimie LIX, S. 329 (1806).

[4] Journ. f. prakt. Chemie, 2. Folge, IV, S. 418, VI, S. 128.

[5] D. R. P. 4566 vom 21. September 1878.

Auffindung eines Kontaktverfahrens zwecks Herstellung von Schwefelsäure Metalle der Platingruppe sowie einige Oxyde unedler Schwermetalle, zwar nicht als Wasserstoffüberträger, aber als Oxydatoren benutzt. Als Träger für die Kontaktmetalle verwandte er indifferente, poröse Stoffe, wie Bimsstein, Asbest, Kieselguhr, ja selbst organische Faserstoffe. Merkwürdigerweise ist unter den Überträgern das Nickel nicht mit erwähnt.

Bahnbrechend waren hier jedoch erst Versuche von Sabatier und Senderens[1], die zunächst gleichfalls wie Saytzeff mit allerlei niedermolekularen organischen Substanzen arbeiteten. Die Reduktion ist nach einem der Patentansprüche dadurch gekennzeichnet, daß Nitrobenzol in Dampfform mit Wasserstoff gemischt über feinverteiltes Nickel, Eisen, Kobalt oder auch Platin geleitet wird. Diese Versuche wurden von W. Normann[2] aufgenommen, der wohl als erster die Hydrierbarkeit von Ölen mittels Katalysatoren, auch in flüssigem Zustande, erkannte. Für die Anwendung in großem Maßstabe freilich versagten seine Patentangaben[3], wie es scheint infolge von ungünstiger Zerteilung der Öle, Anwendung ungeeigneter Temperaturen, schlechter Verteilung des Katalysators und leichter Vergiftbarkeit desselben, vielleicht auch infolge von mangelnder Reinheit des Wasserstoffs. Einige Patente von Schwoerer[4] und Bedford[5] vermochten hier nichts zu bessern, da sie die Verwendung der Öle in Gasform vorschrieben, was sich gar nicht ermöglichen läßt.

---

[1] Franz. Pat. 312615 von 1901; D. R. P. 139457 vom 26. Juli 1901; Chem. Zentralbl. 1897, I, S. 801; 1897, II, S. 257; 1899, I, S. 1270 usw. zusammenhängend dargestellt: Ann. Chim. Phys. IV, S. 319 (1905); Compt. rend. de L'Academie des Sciences 128, S. 1173—76.

[2] D. R. P. 141029 vom 14. August 1902 der Herforder Maschinenfett- u. Ölfabrik Leprince & Siveke, Herford; Chem. Zentralbl. 1903, I, S. 1199; Engl. Pat. 1515, 1903.

[3] Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. XXVII, S. 490 (1908); Bedford und Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. LXXXVII, S. 425 (1913).

[4] D. R. P. 199909 vom 29. Dezember 1906; Seifensiederztg. 1908, Heft 47, S. 1282.

[5] Engl. Pat. 9112; Ver. Stat. Amer. Pat. 949954 vom 22. Februar 1910.

Wirklich verwendbar wurden diese Katalysatoren erst durch einige Apparaturpatente, hauptsächlich durch die von Erdmann, welcher das Öl in feinen Tröpfchen auf mit Nickelmetall imprägnierten Bimsstein aufspritzte[1], — das entsprechende englische Patent wurde von Erdmanns Schülern Bedford und Williams genommen[2] —, von Wilbuschewitsch, der das Öl im Gegenstrom dem Wasserstoff entgegenführte[3], sowie von H. Schlinck & Co., nach welchen das Öl durch die siebförmig durchlochte Wandung einer Zentrifuge, deren Öffnungen mit Kontaktmasse verstrichen waren, herausgeschleudert wurde[4].

Nicht mehr die feinverteilten Metalle selbst, sondern deren Oxyde benutzte ein weiteres Patent von Erdmann, Bedford und Williams[5]. Nach den Angaben der Erfinder soll durch die Anwendung dieser Oxyde vor allem, neben besserer Wirksamkeit, eine größere Unempfindlichkeit gegenüber vergiftenden Einflüssen erzielt werden, als dies bei den Metallen selbst der Fall ist. Die Ansichten der Forscher, ob die Oxyde bei der Härtung selbst mit zu Metallen reduziert werden oder nicht, gehen zur Zeit noch auseinander. — Früher als Erdmann hatte übrigens Ipatiew die katalytische Wirksamkeit der Metalloxyde erkannt, indessen war sein Verfahren weniger günstig als das Erdmannsche[6]. — Wimmer und Higgins[7] arbeiteten mit Nickelformiat und anderen

[1] D.R.P. 211669 vom 19. Januar 1907; Chem.-Ztg. Repert. 1909, S. 455.

[2] Engl. Pat. 2520 vom 31. Januar 1907.

[3] Franz. Pat. 426343; Engl. Pat. 72 vom 24. Dezember 1912; 30014 vom 24. Dezember 1910 und 15439 von 1911; Chem.-Ztg. Repert. 1912, S. 305 und 407.

[4] D. R. P. 252329 vom 31. Januar 1911; Engl. Pat. 8147 von 1911.

[5] Engl. Pat. 29612 vom 20. Dezember 1910; Chem. Revue 19, S. 218; Journ. f. prakt. Chem. LXXXVII, S. 425 (1913); Deutsche Anmeldung B. 62377 vom Jahre 1910; Chem.-Ztg. Repert. 1912, S. 270; Chem.-Ztg. Repert. 1913, S. 421.

[6] Skita, Über katalytische Reduktionen, S. 66ff., Stuttgart 1906.

[7] Belg. Pat. 29612; Engl. Pat. 25326 vom 14. November 1911; Chem.-Ztg. Repert. 1913, S. 209; Engl. Pat. 18282 vom 8. August 1912; Seifensiederztg. 1913, Heft 43.

organischen Salzen des Nickels, die sich bei der innezuhaltenden Temperatur und Druck wohl in Oxyd oder Metall zersetzten. Merkwürdig ist unter vielen anderen Patenten noch ein solches von H. Schlinck & Co. und A. Hildesheimer[1], welches als Katalysator Bor und dessen Verbindungen angibt.

Alle diese Patente arbeiten, nach den Angaben in der Fachpresse zu urteilen, bei Temperaturen zwischen 200—300°, am besten etwa bei 280°. Bei dieser Temperatur erleiden aber schon viele Öle teilweise Zersetzungen. Eine wesentliche Verbesserung demgegenüber bedeutet daher die Verwendung von Metallen der Platingruppe. Es zeigte sich nämlich bei diesen, daß Temperaturen von 60—75° nicht überschritten zu werden brauchen. Der erste, der die schon erwähnten Arbeiten von Saytzeff mit Palladiumschwarz an organischen Verbindungen wieder aufnahm, war Fokin[2], der zunächst gleichfalls die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin, dann aber auch die Hydrierung einiger Fettsäuren durchführte. Viel wirksamer als das von Fokin benutzte Löwsche[3] Palladiumschwarz zeigten sich Präparate von festem, kollodialem Palladium, die Prof. Paal in Erlangen schon vor 1904 in Gemeinschaft mit Amberger hergestellt hatte. Er benutzte, um das in Lösung sehr unbeständige kollodiale Palladium haltbarer zu machen, Schutzkolloide in Form der wasserlöslichen Alkalisalze der Protalbin- und Lysalbinsäure[4]. Es gelang ihm damit in der Weise, wie Fokin in ca. 24 Stunden die Reduktion des Nitrobenzols bewirkt hatte, bereits nach 15 Minuten nachweisbares Anilin zu erhalten. Die Reduktion von Ricinusöl

[1] D. R. P. 252320 vom 31. Januar 1911; Engl. Pat. 8147 von 1911; Seifensiederztg. 1912, Heft 2, S. 50; Deutsche Patentanmeldung Sch. 41408, Kl. 12a vom 6. Juli 1912; Seifensiederztg. 1913, Heft 38.

[2] Journ. Russ. Phys. Ges. 1906, Heft vom 28. Januar, S. 419; Chem.-Ztg. 1913, S. 61; Chem. Zentralbl. 1906, II, S. 758; 1907, I, S. 384; II, S. 1324.

[3] Ber. deutsch. chem. Ges. XXIII, S. 289 (1890).

[4] Ber. deutsch. chem. Ges. XXXV, S. 2195 (1902); XXXVII, S. 124 (1904); XXXVIII, S. 1398 (1905) usw.

und Olivenöl gelang Paal und K. Roth in zufriedenstellender Weise[1]. Sie arbeiteten dabei in geschlossenen Schüttelgefäßen mit einer wässerigen Emulsion des Öles mit Gummi arabicum. In einer weiteren Abhandlung von Paal und Roth[2] konnte mitgeteilt werden, daß mit diesem Katalysator zum ersten Male die Hydrierung von Kroton-, Sesam-, Baumwollsamen- und Lein-Öl, sowie Butterfett, Schweinefett und Oleomargarin geglückt sei. Die Öle wurden dabei in feste, spröde Massen verwandelt, deren Jodzahl bis auf 0 gesunken, deren Schmelzpunkt bis auf 81° gestiegen war (Ricinusöl). Hinsichtlich der physiologischen Wirkung wurde gefunden, daß Ricinus- und Krotonöl im gehärteten Zustande entgiftet werden. Auch in bezug auf die Baudouinsche Reaktion auf Sesamöl, sowie auf die Becchische und Halphensche Probe auf Baumwollsamenöl wurden wichtige Unterschiede festgestellt. Es war dies das erste Mal, daß in der Literatur hydrierte Fette beschrieben wurden, daß überhaupt einmal genauere Angaben über die Härtung der Fette gemacht wurden. Die bisherigen Mitteilungen der Fachpresse hierüber hatten sich auf kurze Berichte über Patentanmeldungen beschränkt, die wenig Beachtung gefunden hatten. Nun wurde auf einmal die Fachwelt darauf aufmerksam, die Folge war, daß sich viele Forscher auf dieses Gebiet stürzten und zahlreiche Patente aller Staaten darauf ausgeteilt wurden.

Der Katalysator C. Paals kam in der oben geschilderten Form zunächst allerdings noch nicht für die Technik in Betracht, da derartige Kolloide zu teuer waren und auch ihre Herstellung umständlich und häufig nicht ganz leicht war. Einige billigere Schutzkolloide, wie Saponin, Tragantgummi, Seifen- oder Saponinlösungen erwiesen sich merkwürdigerweise als völlig ungeeignet. Einen Fortschritt bildete daher die Beobachtung A. Skitas[3], daß man das Palladium gar nicht

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. XLI, S. 2282 (1908).

[2] Ber. deutsch. chem. Ges. XLII, S. 1541 ff. (1909).

[3] D. R. P. 230724 vom 29. April 1909; Chem.-Ztg. 1911, S, 522; Repert., S. 105; Ber. deutsch. chem. Ges. XLII, S. 1627 (1909).

erst künstlich in den kolloidalen Zustand überzuführen brauchte. Es genügt, wenn man es als Chlorür zu einer wässerigen Lösung von Gummi arabicum zusetzt und dann das Öl dazugibt. Das durch die nun einsetzende Wasserstoffeinwirkung zu kolloidalem Metall reduzierte Palladium wird durch das Gummi arabicum vor der Ausflockung bewahrt. Bald darauf fand Skita[1], daß nicht einmal die Anwesenheit eines Schutzkolloides nötig ist, wenn nur das Palladiumchlorür in genügend salzsaurer Lösung zur Anwendung kommt. Erst nach der völligen Hydrierung der zu reduzierenden Substanz soll sich das Palladiummetall abscheiden.

Einer praktischen Anwendung waren indessen alle diese Erfindungen immer noch nicht fähig. Es geht nicht an, im großen das Öl als Emulsion oder auch mit Salzsäure vermischt zu verwenden. C. Paal versuchte daher das Palladiumhydrosol durch auf feinverteilte Stoffe anderer Art niedergeschlagenes Palladium zu ersetzen, welches die Härtung der Öle auch ohne Zusatz eines Lösungsmittels gestattet. Er benutzte dazu indifferente Stoffe, wie z. B. Bimsstein, Kieselguhr, Asbest, sowie unlösliche Metallsalze verschiedener Art. Diese Stoffe waren vorher schon von Normann[2], später von anderer Seite, hauptsächlich für die Nickelkatalysatoren angegeben worden, dabei war aber die Verteilung des Kontaktmetalles auf dem Träger eine ganz andere, da es durch Glühen niedergeschlagen werden sollte, während die Paalschen Katalysatoren auf nassem Wege dargestellt werden. Nach der Arbeitsweise von Normann war infolgedessen viel mehr Katalysatormetall zur Erreichung des gleichen Zwecks nötig wie nach der von Paal. Das Verfahren von letzterem wurde daher in der Folgezeit fast ausschließlich bei der Herstellung von Katalysatoren angewandt. — Patente über diesen Katalysator und seine

[1] Ber. deutsch. chem Ges. XLIV, S. 2862 (1911).

[2] Amer. Pat. 1004034 vom 16. September 1911 von Kayser; Engl. Pat. 30282 von Crosfield & Sons; Journ. f. prakt. Chem. LXXXVII, S. 426 (1913); Amer. Pat. 1008474 vom 14. November 1911; Seifensiederztg. 1913, Heft 31, S. 827, Heft 5, S. 114.

Verwendung zur Fettreduktion sind C. Paal verschieden erteilt worden[1]. Nur die ausländischen tragen z. T. den Namen des Erfinders, während die deutschen sogleich auf den Namen der Fabriken, in deren Besitz sie übergingen, eingetragen wurden.

Bei Versuchen, die im Anschluß an diese Patente von C. Paal unter Anwendung von niedrigermolekularen Verbindungen, wie z. B. Zimtsäure, angestellt wurden, zeigte sich nun, daß mehrere der Metallsalze, wie $CaCO_3$, MgO, auch Metalle wie Ni oder Co die Wirkung des Palladium wesentlich verstärkten, während andere, wie z. B. $PbSO_4$, das Palladium geradezu vergifteten[2]. Ähnliche Wirkungen wurden übrigens auch von anderen Forschern an Metallkatalysatoren festgestellt[3]. Es galt nun, eine möglichst günstige Zusammenstellung von Katalysatorenmetall und Träger zu finden. Zahlreiche Versuche wurden von C. Paal und seinen Schülern hierüber angestellt[4], der Einfachheit halber immer an jenen leichter reduzierbaren Stoffen, Zimtsäure, Zimtalkohol usw. Dem Verfasser wurde nun von Herrn Professor Paal die Aufgabe, einige dieser Katalysatoren, die sich als die wirksamsten erwiesen hatten, auf ihre Anwendbarkeit für Öle zu untersuchen. Es kamen als Träger nur in Betracht das $CaCO_3$, das MgO und das $Ni_2O_3$.

Ein Nachteil der Palladiumkatalysatoren ist der außerordentlich hohe Preis und die nur in beschränktem Maße mögliche Beschaffung des Palladiums. Dies wird selbst durch die bei weitem größere Wirksamkeit desselben gegenüber den Metallen der Nickelgruppe — ein Teil Pd vermag 50000 Teile Öl zu reduzieren, ein Teil Ni nur 3 bis 5 — und durch die Anwendungsmöglichkeit niederer Temperaturen nicht völlig wett-

[1] D.R.P. 236488 vom 6. August 1910 und 256500 vom 27. Januar 1911; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 400; Engl. Pat. Nr. 5188 vom 1. März 1911; Nr. 18642 vom 18. August 1911; Franz. Pat. 425729 und 434927 von 1911.

[2] Ber. deutsch. chem. Ges. XLIV, S. 1013 (1911); XLVI, S. 3069, 4010 (1913).

[3] Wl. Ipatiew, Ber. deutsch. chem. Ges. XLIII, S. 3387 (1910).

[4] Inauguraldissertationen zu Erlangen von A. Karl, E. Windisch; zu Leipzig von C. A. Siecke.

gemacht. Nun hatte 1908 Willstätter erfolgreiche Reduktionsversuche mit Platinschwarz durchgeführt[1]. Noch wirksamer zeigten sich bei Versuchen von Paal Platinkatalysatoren unter Anwendung der von diesem gefundenen Träger[2]. Immerhin standen doch die Katalysatoren aus Platin denen aus Palladium an Wirksamkeit erheblich nach. Der geringere Preis des Platins gegenüber dem des Palladium ließ jedoch erhoffen, daß diese sonst so idealen Katalysatoren unter Verwendung von Platin als Kontaktmetall noch größeren Eingang in die Praxis finden könnten, wofern nur die Platinkatalysatoren denen aus Palladium einigermaßen ebenbürtig ausgestaltet werden könnten. Die Arbeiten Professor Paals hierüber waren bei Beginn dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen, die Versuche darüber wurden in derselben fortgesetzt.

Es ist schließlich noch zu erwähnen, daß es C. Paal gelungen ist, die Reduktion mit Salzen des Platins oder Palladiums durchzuführen, ohne daß diese auf Träger niedergeschlagen oder in Lösung gebracht werden. Das Verfahren ist überaus einfach, es genügt, daß die Salze in Pulverform zu den Fetten zugesetzt werden, um bereits, bei etwa 70°, die Hydrierung zu ermöglichen. Das betreffende D.R.P.[3] ist vom 3. Februar 1911 datiert, während die schon erwähnte Publikation A. Skitas, in der er die Anwendung salzsaurer $PdCl_2$-Lösung ohne Zusatz eines Schutzkolloids als Reduktionsmittel beschrieb, erst am 2. Oktober 1911 bei der Redaktion der Ber. deutsch. chem. Ges. eingelaufen ist.

---

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. XLI, S. 1475 (1908).

[2] D. R. P. 256500 vom 27. Januar 1911, übertragen der Naamlooze Vennootschap „Ant. Jurgens Vereenigde Fabrieken" in Oss, Holland.

[3] D. R. P. 260885 vom 3. Februar 1911, übertragen derselben Fabrik. Engl. Pat. Nr. 20329 vom 13. September 1911; Amer. Pat. Nr. 1023753 vom 16. April 1912, Paal.

# Experimenteller Teil.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte:

A. Härtung von Ölen und Fetten.

1. Allgemeines über Apparatur usw.
2. Härtung mit Palladium-Calciumkarbonatkatalysator.
3. Härtung mit Palladium-Magnesiumoxydkatalysator.
4. Härtung mit Platin-Magnesiumoxydkatalysator.
5. Härtung mit Platin-Nickeloxydkatalysator.

B. Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Öle infolge von deren Härtung.

1. Änderungen an Aussehen, Geschmack usw.
2. Änderungen der qualitativen Reaktionen.
3. Änderungen der nahrungsmittelchemischen Konstanten.
4. Änderungen der Art ihrer Fettsäuren.

Die Versuche mit dem ersten Katalysator wurden mit Erdnuß-, Soyabohnen-, Chin. Holz-Öl, ferner mit Dericin-, Wal- und Ricinusöl sowie den Fettsäuren von Soyabohnenöl, Holzöl und Walöl ausgeführt. Für die Versuche mit dem zweiten Katalysator fanden Dericinöl und seine Fettsäuren, Kokosnußfett, Butterfett und Wollfett Anwendung. Die Versuche mit den Platinkatalysatoren galten großenteils Vergleichszwecken, es wurden also dieselben Öle dazu benutzt, für den ersten derselben Erdnuß-, Ricinus-, Dericin- und Walöl, für den zweiten Ricinus-, Soyabohnen- und Holz-Öl.

# A. Härtung von Ölen.

## 1. Allgemeines.

Frühere Versuche, die von Paal und Roth und von Paal und Karl, schließlich von Paal und Windisch (l. c.) über die Härtung von Ölen angestellt wurden, waren zum Teil nur in kleinem Maßstabe, mit $^1/_2$ Gramm bis wenigen Grammen der Öle, vorgenommen worden. Es sollte nun versucht werden, die Reduktionswirkungen der Paalschen Katalysatoren an etwas größeren Mengen Öl, etwa 150—300 Gramm, zu untersuchen. Als Reaktionsgefäß diente dabei ein von C. Paal konstruierter Autoclav, der in einfacherer Form bereits früher von E. Windisch[1] beschrieben worden ist. Nach den Angaben von C. Paal ist derselbe noch verbessert worden, sodaß seine jetzige Bauart die folgende ist:

Ein starker, mit Druckmesser und Thermometer versehener Autoclav aus Bronze hängt in einem aus gleichem Metall gefertigten Kessel für die Heizflüssigkeit, der durch einen Bunsenbrenner angeheizt werden kann. Im Deckel des Autoclaven ist ein durch Elektromotor betriebenes Rührwerk eingebaut, den eigentlichen Rührer bildet ein gläsernes Schaufelrad, dessen Umdrehungszahl etwa 100 in der Minute beträgt. Die Welle des Rührwerks wird von außen her durch eine Stopfbüchse eingeführt, welche, um ein Undichtwerden infolge der Hitze zu vermeiden, durch einen darübergelegten Mantel mit durchfließendem Leitungswasser gekühlt wird (siehe nebenstehende Abbildung, Fig. 1).

Der Apparat wurde derartig beschickt, daß das Öl in ein Batterieglas vom lichten Durchmesser des Druckgefäßes gegeben und darin mit dem Katalysator vermischt wurde. Es ist wichtig, daß das Öl nicht in Berührung mit dem antikatalytisch wirkenden Metall des Autoclaven gebracht wird. Daher werden am zweckmäßigsten der Behälter des Öls und

[1] Windisch, Über die Hydrogenisation ungesättigter organischer Verbindungen, Inauguraldissertation Erlangen, 1913, S. 60.

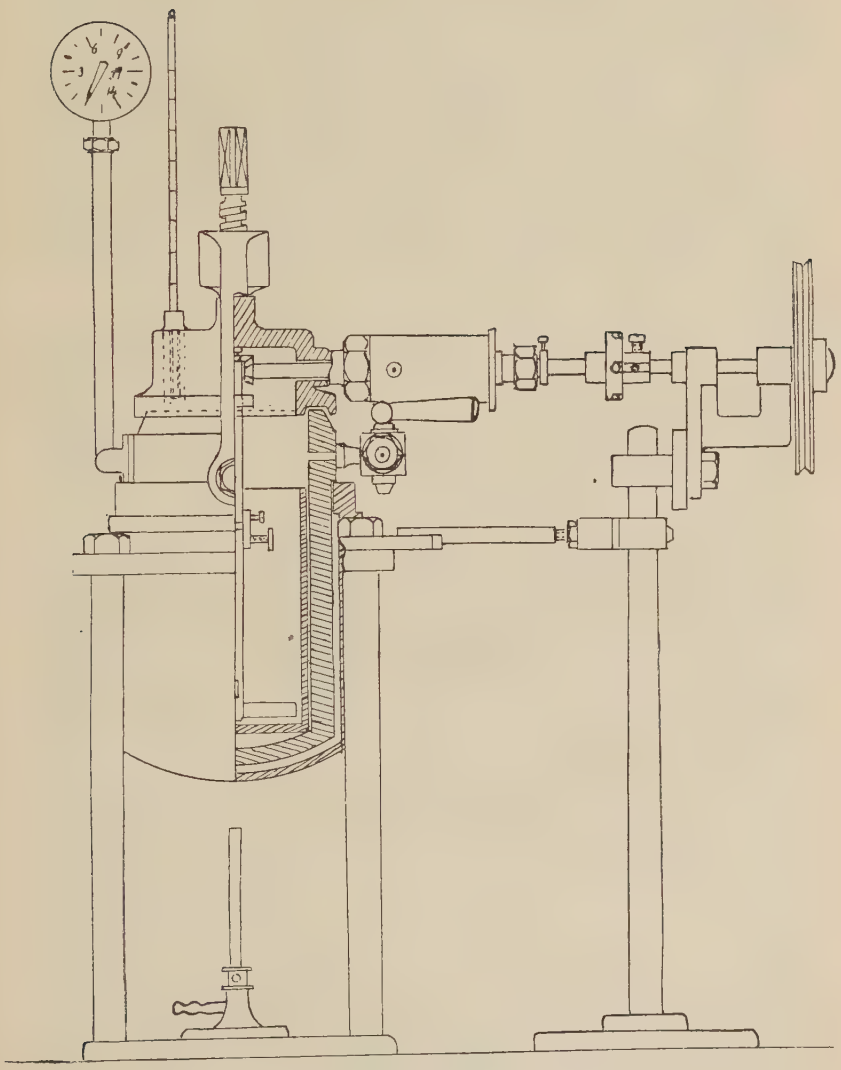


Fig. 1. Autoclav von C. Paal.

der Rührer aus Glas gefertigt. Nach Einsetzen des Schaufelrades wurde der Autoclav geschlossen, evakuiert, zweimal mit zwei Atmosphären Wasserstoff, der einer Bombe entnommen wurde, ausgespült und sodann auf den gewünschten Druck aufgefüllt. Danach konnte das Rührwerk, die Kühlung der Stopfbüchse und die Heizung des Wasserbades in Gang gesetzt werden. Durch die Temperaturzunahme stieg zunächst das Volumen des Wasserstoffs, der höchste Punkt wurde notiert. Durch die nun eintretende Absorption sank das Volumen nunmehr, das Sinken wurde am Manometer beobachtet und in bestimmten, kurzen Zwischenräumen notiert. Selbstverständlich mußte dabei die Temperatur auf gleicher Höhe erhalten werden.

Der Inhalt des Druckgefäßes betrug etwa 2250 ccm. Rechnet man den Rauminhalt des Batterieglases, des Öls und des Rührers ab, so bleibt ein Gasinhalt von ungefähr 2000 ccm. Jede Atmosphäre Druck entsprach daher etwa 2 Liter Wasserstoff. Der Verbrauch an demselben war also an Hand der Druckabnahme leicht zu berechnen.

Da es sich durch die früheren Arbeiten Prof. Paals und seiner Schüler herausgestellt hatte, daß bei höherem Drucke der Wasserstoff schneller aufgenommen wurde als bei niederem, wurde anfangs stets zu Beginn eines Versuchs auf 5, später sogar auf 6 Atm. Druck aufgefüllt; dieser Druck sank sodann — nach anfänglichem Ansteigen, s. o. — bis auf etwa 3 Atm. herab, worauf wieder neu aufgefüllt wurde.

Anfangs stand nur ein Autoclav zur Verfügung, dessen Stopfbüchse, trotz mehrfacher gründlicher Ausbesserung, beständig Wasserstoff entweichen ließ. Die an diesem Apparat gefundenen Werte für den Verbrauch an Wasserstoff sind daher meist wesentlich höher als die berechneten, theoretisch nötigen. Außerdem geriet das Rührwerk leicht in Unordnung. Während des Verlaufes der vorliegenden Arbeit wurde noch ein zweiter Autoclav von derselben Größe und Bauart wie der erste fertiggestellt, welcher wesentlich besser schloß. Beide wurden dann meist nebeneinander benutzt.

## 2. Versuche mit Palladium-Calciumkarbonat-Katalysator.

### Darstellung des Katalysators.

Reinstes Calciumchlorid wird in der Kälte mit reinstem Natriumkarbonat gefällt, in Mengen, die ungefähr 55 g Calciumkarbonat entsprechen. Der Niederschlag wird in der Kälte sorgfältig bis zur Chlorfreiheit dekantiert, auf ein Filter gesammelt, noch mehrmals ausgewaschen und das Waschwasser durch Alkohol verdrängt, endlich auf einem Uhrglas im Vakuum getrocknet. Inzwischen werden soviel Gramm Palladiumchlorür, wie 0,5 g Palladiummetall entsprechen, in einem sehr kleinen Erlenmeyerkolben unter Zusatz von 5 ccm dest. Wasser und 1 Tropfen rauchender Salzsäure, nach Bedarf auch einer ein klein wenig größeren Menge Wasser und Säure, unter Umschwenken auf einem warmen Wasserbade bei etwa 80° gelöst. Diese Lösung wird in einem Guß zu einer feinen Aufschlämmung von 51 g des $CaCO_3$ in einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben gegeben und sodann beständig lebhaft geschüttelt, erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade bei höchstens 40—50°, bis die überstehende, vorher braune Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist (evtl. Prüfung im Reagenzglas mit 1 Tropfen Natronlauge und 1 Tropfen Hydrazinhydrat auf Färbung). Nach dem Absitzen wird durch ein faserfreies Filter filtriert, bis zur vollständigen Chlorfreiheit mit möglichst wenig Wasser unter jedesmaligem Absaugen desselben ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vakuum über reinster, arsenfreier, konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Schädliche Gase, wie schweflige und salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff usw. dürfen während der ganzen Dauer der Herstellung nicht zugegen sein.

Anfangs wurde das Auswaschen des Katalysators durch häufiges Dekantieren im Standzylinder, mit ziemlich erheblichen Wassermengen, besorgt. Dabei zeigte sich jedoch, daß Palladiumhydroxydul in Spuren in Lösung ging, der Endverlust war recht beträchtlich. Daher ist genaues Innehalten obiger Vorschrift wichtig.

Durch den im Wasser suspendierten kohlensauren Kalk wird dem Palladochlorid das Chlor entzogen: da Palladokarbonat unbeständig ist, wird es sofort zu Hydroxyd hydrolysiert, welches sich in Gestalt eines dünnen, festhaftenden, hellbraunen Niederschlags auf den Calciumkarbonat-Partikelchen festsetzt. Die Reaktionsgleichungen sind die folgenden:

$$Pd(Cl)_2 + CaCO_3 = PdCO_3 + CaCl_2;$$
$$PdCO_3 + HOH = Pd(OH)_2 + CO_2.$$

Das Palladiumhydroxyd wurde nicht, wie ältere Vorschriften[1] angeben, gesondert zu Metall reduziert und dann erst das Öl zugesetzt. Vielmehr erfolgte die Reduktion sehr glatt, wenn beides, Öl und Katalysator, gemeinsam in den Autoclaven gebracht und hier unter dem Druck des Wasserstoffs auf etwa 60—70° erhitzt wurden. Erst nach der Reduktion zu Metall vermag das Palladium Wasserstoff zu aktivieren und auf das Öl zu übertragen.

Die Reduktionsversuche mit diesem und allen übrigen Katalysatoren wurden meist über einen vollen Tag ausgedehnt. Am Abend wurde der Autoclav außer Tätigkeit gesetzt und am anderen Morgen bei gewöhnlicher Temperatur geöffnet. Das in der Regel erstarrte Fett wurde herausgenommen und im Heißwassertrichter oder Luftbad vom Katalysator abfiltriert. Um festzustellen, wie weit die Reduktion vor sich gegangen sei, wurde dann die v. Hüblsche Jodzahl bestimmt. Dem gleichen Zwecke diente die Ermittlung des Schmelzpunktes, die in folgender Weise ausgeführt wurde: In ein Kapillarrohr von U-Form wurde eine kleine Menge geschmolzenes Fett gebracht, so daß es in beiden Schenkeln gleich hoch stand. In das noch flüssige Fett wurde, ein wenig unter die Oberfläche, ein kleines Quecksilbertröpfchen hineingebracht und durch Abkühlen der Röhre darin festgehalten. Zwei dieser,

[1] K. Roth, Über katalytische Reduktion der Fette, Inauguraldiss. Erlangen, 1909.

mit dem gleichen Fett gefüllten Röhrchen wurden an einem verkürzten Anschütz'schen Thermometer befestigt und in zwei ineinandergestellte, mit Schwefelsäure gefüllte Bechergläser eingesenkt. Als erster Punkt wurde dann beim Erwärmen der Beginn des Erweichens notiert. Unter dem eigentlichen Schmelzpunkte wurde der Beginn des Niedersinkens des Quecksilbertröpfchens verstanden, was meist sehr scharf zu sehen war. Den dritten Temperaturgrad bildete dann der Punkt, bei dem die letzten Trübungen aus dem Öl verschwanden.

## Härtung von Erdnußöl.

Zur Verwendung gelangte ein Erdnußöl von der Jodzahl 88,0. Es war hellgelb gefärbt und vollkommen klar. Berechnet man aus der Jodzahl, die ja ein Maß für den Gehalt des Öles an ungesättigten Fettsäuren darstellt, die für die vollständige Härtung notwendige Menge Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck (1 Atom Jod = 1 Atom Wasserstoff), so ergibt sich für je 200 g unseres Öles die Menge von 15,555 Liter Wasserstoff.

1. Versuch: 200 g Öl wurden mit 2 g des $CaCO_3$-Katalysators, entsprechend 0,02 g Pd (1 Teil Pd auf 10000 Teile Öl), versetzt und dieser durch Schütteln und Umschwenken möglichst innig darin verteilt. Der Autoclav wurde dann damit beschickt, evakuiert, zweimal mit 2 Atm. Wasserstoff ausgespült und bei 16° auf 5 Atm. aufgefüllt. In 40 Minuten stieg die Temperatur auf 59°, der Druck auf 5,85 Atm., danach wurde eine stetige Abnahme des Volumens beobachtet. Die Reduktion von Palladiumhydroxydul zu Palladiummetall mußte also bereits soweit erfolgt sein, daß die durch Adsorption und katalytische Übertragung auf das Öl bewirkte Abnahme des Wasserstoffvolumens die Druckzunahme desselben durch die steigende Temperatur ausgleichen konnte. Die Temperatur stieg noch innerhalb der nächsten 45 Min. auf 70°, wo sie dann konstant erhalten wurde, der Druck war inzwischen schon auf 5,0 Atm.

gesunken. Der am Manometer beobachtete Verbrauch an Wasserstoff war folgender:

| Zeit in Minuten: | 5' | 15' | 30' | 45' | 60' | 75' | 90' | 105' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,21 | 0,51 | 1,11 | 1,8 | 2,61 | 3,21 | 3,7 | 4,21 Lit. |

| Zeit in Minuten: | 135' | 150' | 165' | 245' | 265' | 280' | 310' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 4,51 | 4,75 | 5,01 | 5,21 | 6,25 | 6,45 | 6,61 Lit. |

Der Druck im Apparat war inzwischen auf 2,5 Atm. gesunken, die Reaktionsgeschwindigkeit hatte nachgelassen. Daher wurde wieder auf 5,2 Atm. aufgefüllt.

| Zeit in Minuten: | 325' | 340' | 355' | 375' | 390' | 405' | 455' | 475' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 7,0 | 7,3 | 7,6 | 8,2 | 8,5 | 8,8 | 9,4 | 9,5 Lit. |

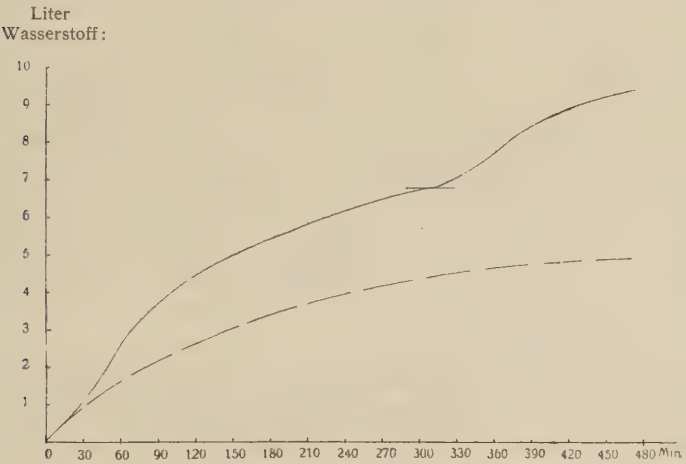
Es war ein Verbrauch an Wasserstoff von 9,5 Litern gemessen. Dazu kommt noch eine nicht zu bestimmende, geringe Menge vor dem sichtbaren Eintritt der Volumenabnahme zu Beginn sowie beim Abkühlen am Schlusse der Reaktion. Der berechnete Bedarf an Wasserstoff betrug 10,00 Liter.

Dieser theoretische Bedarf an Wasserstoff konnte natürlich diesmal, wie in allen anderen Fällen, erst berechnet werden, nachdem das Sinken der Jodzahl festgestellt worden war. In dieser Arbeit ist jedoch meistenteils, der besseren Übersicht halber, der Wert des theoretischen Bedarfs nicht hinter dem der Jodzahl mitgeteilt, sondern zu dem entsprechenden, damit in Vergleich zu setzenden, tatsächlich beobachteten Verbrauch von Wasserstoff gesetzt worden.

Nebenstehende Kurve (Fig. 2) gibt das Bild der Wasserstoffabsorption graphisch wieder, auf der Abzisse sind die Minuten abgetragen, die Ordinate enthält die absorbierten Liter Wasserstoff. Die ausgezogene Linie bezeichnet dabei den beobachteten Verbrauch an Wasserstoff, die gestrichelte den berechneten, theoretischen Bedarf an demselben. Letzterer ist in diesem wie in allen folgenden Fällen in der Weise entworfen worden, daß als Endpunkt der theoretische Bedarf an Wasserstoff, in Litern ausgedrückt, gewählt wurde. Der Verlauf der Kurve wurde dann willkürlich eingezeichnet.

Der Autoclav war über Nacht in Ruhe, am andern Morgen wurde er bei 16° und 1,0 Atm. Druck geöffnet. Das Öl war zu einer harten, weißen Masse erstarrt, der Katalysator hatte sich beim Abkühlen in der Ruhe am Boden abgesetzt. Die Jodzahl war auf 31,3 gesunken, der Schmelzpunkt lag bei 58,5°. (Beginn des Erweichens 40,5, Völligklarwerden 59,5°.)

Es war also nicht gelungen, das Öl in einem einzigen Versuche zu Ende zu hydrieren. Somit wurde es im Luftbad vom Katalysator abfiltriert und von neuem mit frischem




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 2. Erdnußöl.

Katalysator versetzt. Da die bisherige Reduktion, im Vergleich zu später zu besprechenden an anderen Ölen, recht leicht von statten gegangen war, wurde diesmal nur 1 g Katalysator, entsprechend 0,01 g Palladium (1 Teil Pd auf 20000 Teile Öl) genommen. Ebenso wurde diesmal im Gegensatz zum 1. Versuch zu Anfang bei 17° auf 6 Atm. aufgefüllt.

2. Versuch: In den ersten 15 Min. stieg die Temperatur auf 70°, der Druck auf 7,4 Atm. Die Temperatur wurde

während der Dauer des Versuchs gleich gehalten. Erst nachdem die Hitze so gesteigert war, daß das bereits in flüssiger Form in den Autoclaven gebrachte Fett nicht mehr erstarren konnte, wurde mit dem Rühren begonnen. Der Verbrauch an Wasserstoff war folgender:

| Zeit in Minuten: | 3' | 15' | 25' | 40' | 55' | 70' | 85' | 115' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,8 | 1,7 | 2,7 | 3,8 | 5,0 | 6,8 | 7,5 | 8,7 Lit. |

Die Abnahme des Wasserstoffvolumens erfolgte viel rascher als beim ersten Versuche, sodaß noch dreimal, von 3,5 auf 6,1, von 2,95 auf 6,2 und von 3,1 auf 6,0 Atm. Druck aufgefüllt werden mußte. Der Gesamtverbrauch an Wasserstoff betrug also — ganz in der beim Anfangsversuch gekennzeichneten Weise gemessen —, innerhalb 490 Min. 25,0 Liter. Die Jodzahl war auf 0,2 gesunken, der Schmelzpunkt auf 62,8° gestiegen. (Beginn des Erweichens 41,5°, Völligklarwerden 65,0°.) Der an Hand der Jodzahlerniedrigung berechnete, theoretisch nötige Bedarf betrug gegenüber dem gefundenen nur 5,5 Liter, sodaß 19,5 Liter, wohl durch Undichtigkeiten der Stopfbüchse, unbenutzt entwichen waren.

Das Reaktionsprodukt war eine harte, weiße Masse, die durch Filtrieren in der Wärme leicht vom gesamten Katalysator befreit wurde. Beim Abkühlen der völlig klaren, ganz schwach gelblichen Schmelze erstarrte sie unter geringer Zusammenziehung.

### Härtung von Chinesischem Soyabohnenöl.

Die Jodzahl des Öles betrug 128,0. Zur vollständigen Reduktion wären theoretisch für je 200 g Öl 22,6 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck nötig gewesen.

Das Öl zeigte eine braune Farbe und war vollkommen frei von Trübungen. Um etwaigem Verbrauch zu Speisezwecken vorzubeugen, war es mit Rosmarinöl vergällt worden.

Es wurden an diesem Öl mehrere Hydrierversuche angestellt. Einer derselben sei kurz angegeben:

1. Versuch: 200 g Öl wurden mit 2 g des Katalysators, aus $CaCO_3$ + 0,02 g Pd bestehend, versetzt (auf 1 Teil Pd

10000 Teile Öl). Die Temperatur bei Beginn des Rührens und Erhitzens betrug 20°, der Druck 5 Atm. Innerhalb 57 Min. stieg erstere auf 65°, letzterer auf 5,6 Atm. Die Temperatur wurde bei 72° konstant gehalten, der Wasserstoff zweimal von 3,0 auf 6,0 Atm. aufgefüllt. In 430 Min. wurden 15,4 Liter Wasserstoff verbraucht (theoretisch berechneter Bedarf 6,64 Liter). Das Reaktionsprodukt zeigte die Jodzahl 90,4 und war noch flüssig. Durch kolloidal gelöstes Palladium war es tiefbraun gefärbt, durch Filtrieren wurde daran nichts geändert.

Ungefähr dasselbe ungünstige Resultat zeigten die anderen Versuche. Bedenken, daß etwa das Vergällungsmittel den Katalysator vergiften könnte, wurden durch einen Versuch mit einer Ölprobe, deren Rosmaringehalt durch Destillation mit Wasserdampf entfernt worden war, nicht bestätigt.

Da die vorhandene geringe Menge Soyabohnenöl inzwischen verbraucht war, wurde solches in unvergälltem Zustande, mit der Jodzahl 125,0 nachbezogen. Um zu erfahren, ob das Palladium etwa durch Eiweißstoffe des Öles, die als Schutzkolloide wirken könnten, so leicht in den kolloidalen Zustand überginge, wurde versucht, alles Eiweiß durch Behandeln des Öles mit 50%iger Schwefelsäure und Dämpfen mit Wasserdampf zu koagulieren. Das Öl wurde dann in Äther gelöst, das Trübe im Scheidetrichter absitzen gelassen und entfernt, der Äther schließlich verdunstet.

2. Versuch: 200 g des so vorbehandelten Öles wurden mit 2 g $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ = 0,02 g Pd (1 Teil Pd auf 10000 Teile Öl) versetzt. Die Temperatur zu Beginn des Rührens und Erhitzens betrug 20°, der Druck 6 Atm. In 20 Min. stieg erstere auf 64°, letzterer auf 6,65 Atm. Der Verlauf der Absorption war dann folgender:

| Zeit in Minuten: | 5' | 20' | 35' | 50' | 65' | 100' | 130' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,7 | 1,6 | 2,6 | 3,6 | 4,4 | 5,2 | 7,0 Lit. |

Der Wasserstoff wurde dann von 2,9 auf 6,3, ferner von 2,8 auf 6,0, und nochmals von 2,8 auf 6,0 aufgefüllt. Insgesamt wurden in 500 Min. 26,6 Liter Wasserstoff verbraucht,

gegenüber dem aus der Jodzahl berechneten Bedarf von 9,64 Litern. Das Öl war zu einer noch weichen Masse von der Jodzahl 73,5 hydriert worden. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln war auch diesmal wieder Palladium in kolloidalem Zustande gelöst worden.

3. Versuch: Zur weiteren Härtung wurde das Öl vom alten Katalysator abfiltriert und mit 2 g neuem (= 0,02 g Pd, 1 Teil Pd auf 10000 Teile Öl) versetzt. Die Anfangstemperatur betrug 18°, der Anfangsdruck 6,0 Atm. In 20 Min. stieg die Temperatur auf 72,5°, der Druck auf 7,15 Atm. Die Druckabnahme war infolge von verhältnismäßig gutem Schließen des Apparates eine gleichmäßige.

| Zeit in Minuten: | 15' | 30' | 45' | 60' | 80' | 100' | 170' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 1,3 | 2,2 | 3,0 | 3,8 | 4,7 | 5,5 | 8,3 Lit. |

Der Druck war auf 3,0 Atm. gesunken, daher wurde wieder auf 6,1 Atm. aufgefüllt.

| Zeit in Minuten: | 185' | 200' | 215' | 235' | 260' |
|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 9,3 | 9,9 | 10,4 | 11,9 | 11,7 Lit. |

| Zeit in Minuten: | 275' | 295' | 315' | 335' | 356' |
|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 12,1 | 12,5 | 13,0 | 13,5 | 14,0 Lit. |

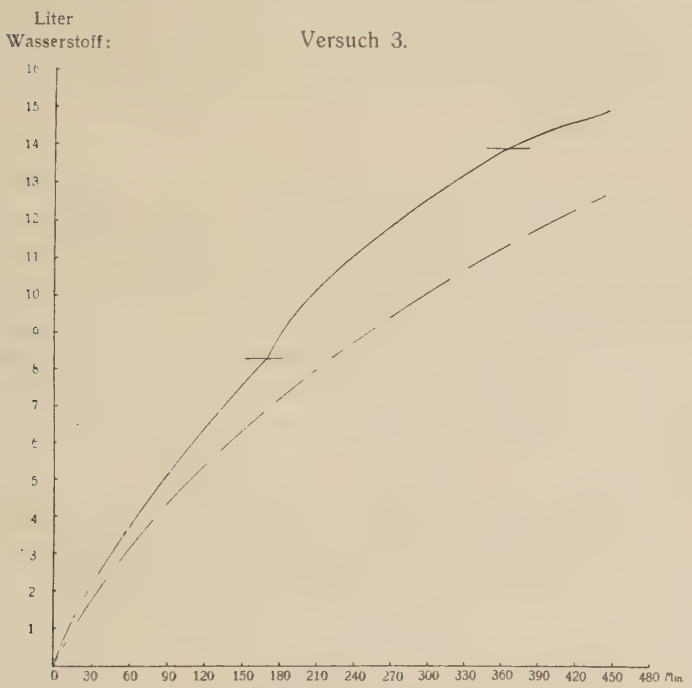
Da inzwischen der Druck wieder auf 3,25 Atm. gesunken war, wurde nochmals auf 5 Atm. aufgefüllt. In 75 Min. wurde dann noch 1,0 Liter Wasserstoff verbraucht. Insgesamt waren also in 440 Min. 15,05 Liter verbraucht worden. Der berechnete Bedarf betrug 12,90 Liter.

Das graphische Bild der Wasserstoffaufnahme ist in nebenstehender Kurve (Fig. 3) niedergelegt, der Maßstab ist derselbe, wie bei der auf Seite 25 beschriebenen.

Das so reduzierte Soyabohnenöl erstarrte unter starkem Schwinden zu einer harten, noch immer durch kolloidales Palladium tiefbraun gefärbten Masse von der Jodzahl 0,4 und dem Schmelzpunkt 61,6° (Beginn des Erweichens 52,0°, Völligklarwerden 62,5°).

Vergleichsweise wurde noch eine zweite Probe desselben Soyabohnenöls reduziert, deren Eiweisgehalt jedoch diesmal nicht entfernt wurde.

4. Versuch: Die Mengenverhältnisse wurden zunächst ebenso gewählt wie bei der vorigen Probe: 200 g Öl und 2 g Katalysator = 0,02 g Pd. In 360 Min. wurden 17,8 Liter Wasserstoff verbraucht (theoretisch nötig 9,3 Liter) und dabei das Öl bis zur Jodzahl 75,5 hydriert. Die erreichte Jodzahl entsprach also ungefähr der vom Versuch 3, doch war die jetzt auf-




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 3. Chinesisches Soyabohnenöl.

gewendete Zeit eine etwas geringere. Wie in jenem Falle, so war auch jetzt das Öl noch nicht zu einer völlig harten Masse erstarrt. Kolloidales Palladium befand sich gleichfalls in Lösung.

Bei weiterer Reduktion sollte versucht werden, die mit der halben Menge Katalysator zu erreichende Jodzahl festzustellen.

5. Versuch: Es kam also auf die 200 g Öl vom Versuch 4, Jodzahl 75,5 nur 1 g $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ = 0,01 g Pd. In 445 Min. wurden unter einmaligem Nachfüllen von Wasserstoff 13,4 Liter desselben verbraucht (der Jodzahl entsprechend: theoretischer Bedarf = 4,1 Liter). Die Jodzahl war diesmal nur auf 52,2 gesunken. Das Soyabohnenöl bildete bei diesem Sättigungsgrad eine feste, fast spröde Masse vom Schmelzpunkt 46,0° (Beginn des Erweichens 39,5°, Völligklarwerden 47,5°), die ebenfalls, wie bei den früheren Versuchen, kolloidales Palladium enthielt.

Härtung der Fettsäuren des Chin. Soyabohnenöls.

Wie das Soyabohnenöl selbst, so wurden auch seine Fettsäuren einer Hydrogenisation unterworfen. Sie wurden aus dem Öle gewonnen durch Verseifen desselben mit alkoholischer Kalilauge, Abspalten der Säuren durch verdünnte Schwefelsäure, Reinigen und Trocknen derselben. Sie zeigten die Jodzahl 136,8. Ihre Farbe war etwas dunkler als die des Öles. Zur vollständigen Härtung von je 200 g des Säuregemisches berechnet sich nach der Jodzahl ein theoretischer Wasserstoffbedarf von 24,2 Liter (0°, 760 mm).

Zur vollständigen Hydrierung von 200 g Fettsäuren war fünfmalige Behandlung derselben mit Wasserstoff nötig. Die beobachteten Reaktionsdaten waren folgende:

| Versuch Nr. | Menge des Öls in g | Menge des Katalysators in g | Menge des Pd in g | Reaktionsdauer in Minuten | Verbr. an Wasserstoff in Litern | Theoretisch nötiger Wasserstoff in Litern | Erreichte Jodzahl | Schmelzpunkt*) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 200 | 1 | 0,01 | 495 | 25,6 | 9,755 | 81,6 | — | — | — |
| 2 | 200 | 1 | 0,01 | 270 | 4,5 | 1,607 | 72,5 | 39,2° | (32,5°; | 42,6°) |
| 3 | 200 | 2 | 0,02 | 430 | 21,3 | 9,60 | 18,2 | 61,8° | (40,4°; | 63,2°) |
| 4 | 200 | 2 | 0,01 | 420 | 7,8 | 2,64 | 3,3 | 65,1° | (44,2°; | 65,9°) |
| 5 | 200 | 2 | 0,01 | 300 | 1,4 | 0,45 | 0,75 | 65,3° | (46,8°; | 66,8°) |

*) In vorstehender Tabelle bezeichnen von den Angaben unter „Schmelzpunkt" die ersten Zahlen den eigentlichen Schmelzpunkt (Sinken des Quecksilbertröpfchens), die zweiten den Beginn des Erweichens, die dritten das Völligklarwerden.

Nach dem ersten Versuch waren die Säuren noch völlig flüssig, nach dem zweiten zeigten sie etwa Butterkonsistenz. Nach dem dritten Versuch waren sie zu einer festen,

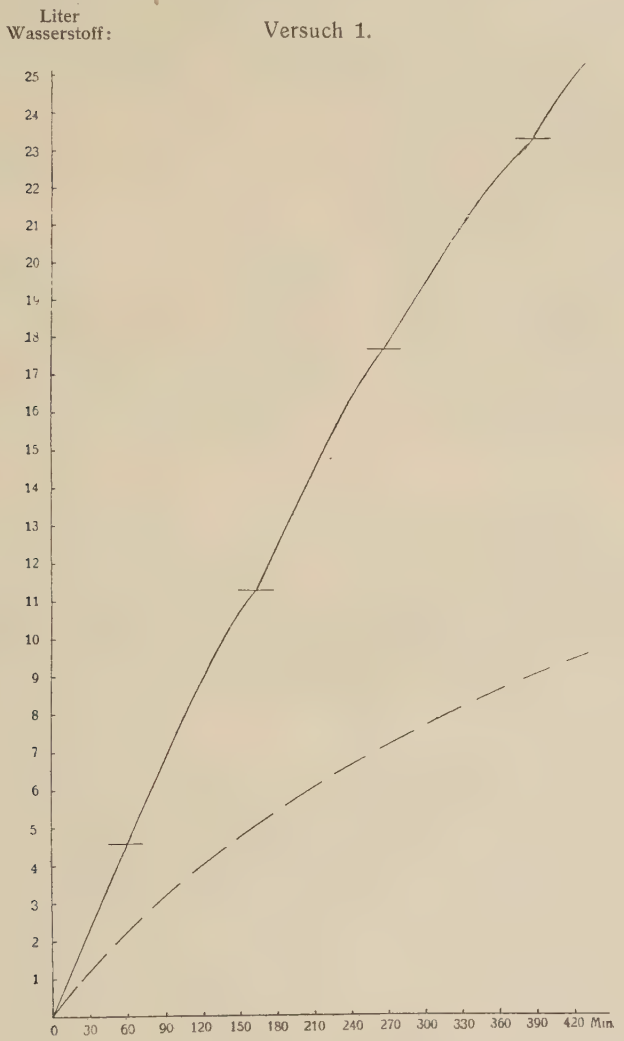
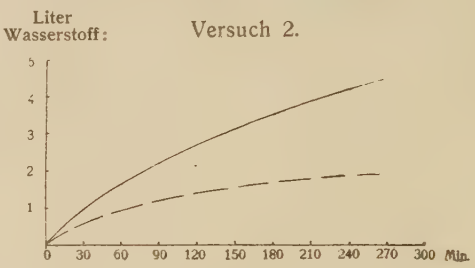



Fig. 4. Fettsäuren des Chinesischen Soyabohnenöls.

hellen Masse erstarrt, deren Härte bei Versuch 4 und 5 noch zunahm. Es waren demnach durch die ersten Versuche die Fettsäuren der stärker ungesättigten Reihen zunächst in die der Ölsäurereihe, welche ja auch noch flüssig sind, übergeführt worden. Erst allmählich erfolgte die völlige Sättigung und somit Härtung der Säuren. Bei allen fünf Versuchen wurde kein kolloidales Palladium gelöst, ganz im Gegensatz zum Verhalten des Öles selbst, welches von allen untersuchten Ölen fast am leichtesten Palladium kolloidal aufnahm.




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theor. Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 5. Fettsäuren des Chinesischen Soyabohnenöls.

## Härtung von chinesischem Holzöl.

Für die Reduktion stand ein Holzöl von der Jodzahl 160,0 zur Verfügung. Es war braun, von Trübungen vollständig frei. An der Luft trocknete es sehr schnell. Der theoretische Bedarf an Wasserstoff für die vollkommene Härtung des Öles berechnet sich nach der Jodzahl für je 200 g Öl auf 28,3 Liter von 0° und 760 mm Druck.

1. Versuch: Der Autoclav wurde mit 200 g Öl und 2 g $CaCO_3$ + 0,02 g Pd beschickt. Die Temperatur betrug zu Anfang 17°, der Druck 5,2 Atm. In 20 Min. stieg die Temperatur auf 72°, der Druck auf 6,45 Atm. Der Verbrauch an Wasserstoff kennzeichnet sich wie folgt:

| Zeit in Minuten: | 7′ | 15′ | 30′ | 45′ | 60′ | 75′ | 90′ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,7 | 1,7 | 3,1 | 4,4 | 5,4 | 6,2 | 6,9 Lit. |

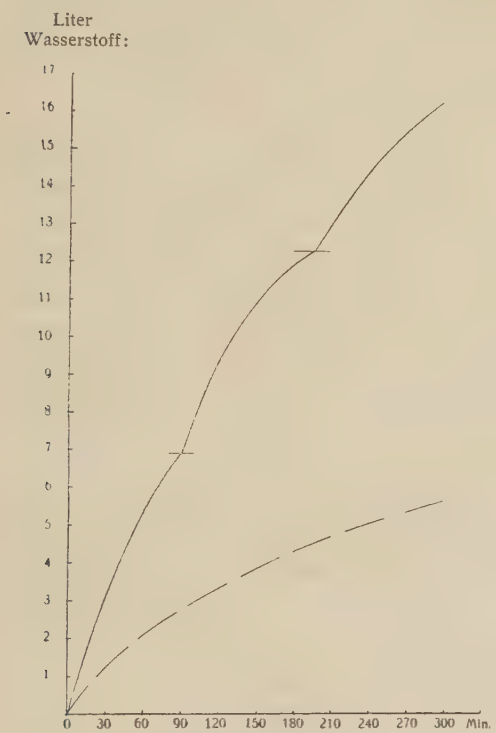
Der Druck war auf 3 Atm. gesunken, es wurde daher auf 5,5 Atm. wieder aufgefüllt.

| Zeit in Minuten: | 130′ | 150′ | 165′ | 180′ | 195′ |
|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 9,9 | 11,0 | 11,5 | 12,0 | 12,3 Lit. |

Der Wasserstoff wurde von 2,8 auf 5 Atm. nachgefüllt.

| Zeit in Minuten: | 210' | 240' | 270' | 285' | 300' |
|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 13,0 | 14,5 | 15,0 | 16,0 | 16,4 Lit. |

Das Öl erwies sich in der Kälte als noch flüssig, enthielt jedoch etwas körniges Tristearin suspendiert. Die Jodzahl betrug 127,5, kolloidales Palladium war in geringer Menge gelöst.




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 6. Chinesisches Holzöl.

Der berechnete, theoretisch nötige Bedarf an Wasserstoff belief sich auf 5,74 Liter gegenüber dem tatsächlich festgestellten von 16,4 Liter. Es war also eine große Menge Gas unbenützt entwichen, was auch an der nicht ganz regelmäßigen Kurve zu ersehen ist (s. nebenstehend Fig. 6, Maßstab derselbe wie auf S. 25 angegeben).

Die Härtung derselben Ölprobe wurde fortgesetzt.

2. Versuch: Die Mengenverhältnisse von Öl und frischem Katalysator waren dieselben wie bei Versuch 1. In 515 Min. wurden 28,4 Liter Wasserstoff verbraucht, wobei viermal auf-

gefüllt werden mußte, von 2,9, 3,1, 2,95 und 2,75 auf jedesmal 6,0 Atm. Der theoretisch nötige Bedarf betrug demgegenüber nur 9,35 Liter. Das Öl war zu einer bröcklig kristallinen Masse erstarrt, die die Jodzahl 74,8 zeigte. Kolloidal gelöstes Palladium war vorhanden.

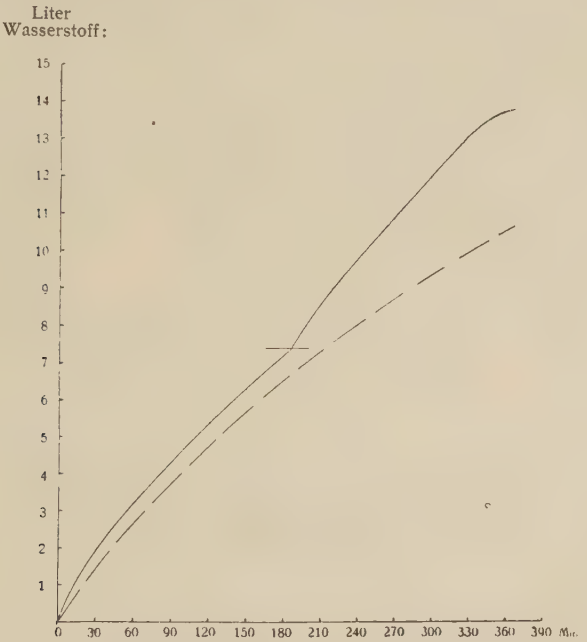
3. Versuch: Auf die 200 g Öl vom vorigen Versuch wurde diesmal nur 1 g $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ genommen. Der Verbrauch an Wasserstoff betrug in 410 Min. 15,8 Liter gegenüber einer theoretisch nötigen Menge von 6,16 Liter. Das Produkt war fest, kristallinisches Gefüge war nicht zu erkennen: Beim Zerbrechen bröckelte es schuppenartig in großen Blättern ab. Die Jodzahl war auf 39,9 gesunken, der Schmelzpunkt auf 64,4° gestiegen (Beginn des Erweichens 43,5°, Völligklarwerden 67,0°). Noch immer war Palladium kolloidal gelöst.

4. Versuch: Zur weiteren Härtung derselben Probe wurden 1,5 g Katalysator = 0,015 g Pd angewandt. In 455 Min. wurden 12,2 Liter Wasserstoff verbraucht, theoretisch berechnet sich der Bedarf auf 6,1 Liter. Das Produkt war fest, spröde und zu kreidigem, kristallinischen Pulver zerdrückbar. Es zeigte die merkwürdige Eigenschaft, beim Erstarren aus dem Schmelzfluß sich stark auszudehnen, dabei wurde das Gefäß, z. B. ein Becherglas, unter Bildung von sehr regelmäßig verlaufenden Spannungsrissen zertrümmert. Die Jodzahl war auf 5,4 gesunken, als Schmelzpunkt wurde 69,0° festgestellt (Beginn des Erweichens 49,4°, Völligklarwerden 69,8°). Die Masse war durch kolloidales Palladium dunkel gefärbt.

5. Versuch: Um das Produkt des vorigen Versuchs möglichst zu Ende zu härten, wurde es mit 2 g eines anderen, nur $^1/_2$ %igen Katatysators $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ = 0,01 g Pd, versetzt. Die Reaktionsdauer betrug 335 Min., der Verbrauch an Wasserstoff 3,9 Liter (theoretisch nötig 0,78 Liter). Die Jodzahl betrug am Schlusse der Reaktion 1,9, der Schmelzpunkt 69,6° (Beginn des Erweichens 52,8°, Völligklarwerden 69,8°). Die schon beim vorigen Versuch festgestellten Eigenschaften des gehärteten Öles wurden in verstärktem Maße beobachtet.

### Härtung der Fettsäuren des Chines. Holzöles.

In gleicher Weise, wie beim Soyabohnenöl geschildert, wurden auch hier die Fettsäuren aus ungehärtetem Öl dargestellt und dann der Reduktion unterworfen. Sie zeigten im ungehärteten Zustande die Jodzahl 165,0, der theoretische Bedarf an Wasserstoff zur vollständigen Hydrierung von je 200 g der öligen Säure betrug 29,14 Liter von 0° und 760 mm Druck.




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 7. Fettsäuren des Chinesischen Holzöls.

1. Versuch: Zu 200 g Säure wurden 2 g Katalysator = 0,02 g Pd gegeben. Die Anfangstemperatur betrug 18°, der Anfangsdruck 6 Atm. Erstere stieg in 30 Min. auf 72°, letzterer auf 6,8 Atm. Die Reaktion verlief dann folgendermaßen:

| Zeit in Minuten: | 115' | 140' | 160' | 185' |
|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 5,2 | 6,0 | 6,6 | 7,4 Lit. |

Es wurde von 3,1 auf 6,0 Atm. aufgefüllt.

| Zeit in Minuten: | 205' | 225' | 245' | 265' | 285' | 335' | 370' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 8,3 | 9,2 | 10,0 | 10,7 | 11,4 | 13,3 | 13,9 Lit. |

Dem tatsächlichen Verbrauch von Wasserstoff stand ein theoretisch berechneter Bedarf von 10,82 Liter gegenüber (siehe auch vorstehende Kurve, Fig. 7). Die Säure war bis zur Jodzahl 103,6 hydriert, sie war noch zum größten Teile flüssig. Kolloidales Palladium hatte sie nicht aufgenommen, im Gegensatz zum Öle selbst.

Die beobachteten Daten der weiteren Reaktionen sind mit denen der geschilderten zusammen zu folgender Tabelle geordnet:

| Versuch Nr. | Menge des Öls in g | Menge des Katalysators in g | Reaktionsdauer in Minuten | Verbr. an Wasserstoff in Litern | Theoretisch nötiger Wasserstoff in Litern | Erreichte Jodzahl | Schmelzpunkt*) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 200 | 2 | 370 | 13,9 | 10,82 | 103,6 | — — — |
| 2 | 200 | 2 | 515 | 30,6 | 4,75 | 76,7 | 39,8° (34,6°; 42,4°) |
| 3 | 200 | 2 | 270 | 10,9 | 6,50 | 39,9 | 58,4° (39,5°; 59,8°) |
| 4 | 200 | 2 | 350 | 35,2 | 5,58 | 8,3 | 66,2° (62,0°; 66,8°) |
| 5 | 200 | 1,5 | 180 | 5,8 | 0,90 | 3,2 | 67,8° (62,5°; 68,4°) |

*) Von den Zahlen der letzten Spalte bezeichnet die erste den eigentlichen Schmelzpunkt (Einsinken des Quecksilbertröpfchens), die zweite den Beginn des Erweichens, die dritte das Völligklarwerden. Der Katalysator war in allen Fällen einprozentig.

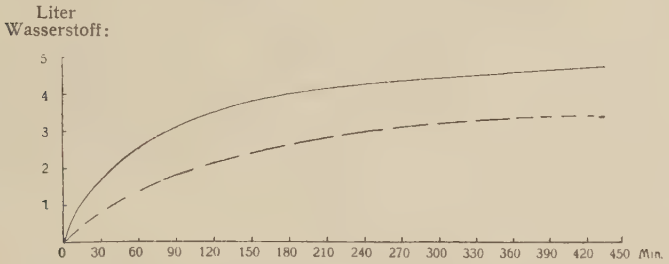
Nach dem 2. Versuch waren die Fettsäuren zu einer salbenartigen weichen Masse erstarrt, die im Laufe der weiteren Versuche an Festigkeit zunahm. Sehr hart waren sie jedoch auch am Ende der Hydrierung nicht. Kolloidales Palladium wurde nicht aufgenommen. Die Fettsäuren zeigten infolge ihrer bis zum Schlusse größeren Weichheit nicht die leichte Zerreiblichkeit der zugehörigen Glyceride.

### Härtung von Dericinöl.

Unter Dericinöl versteht man ein von der Firma: Chemische Fabrik Flörsheim von Dr. Nördlinger, Flörsheim a. M., hergestelltes Erhitzungsprodukt aus Ricinusöl, bei welchem ein Teil

der Ricinolsäure zu Undecylensäure abgebaut ist. Das Dericinöl ist überaus zähflüssig, von schwach gelblicher Farbe. Im Gegensatz zum Ricinusöl löst es sich in Paraffinkohlenwasserstoffen sehr leicht, dagegen schwierig in Alkohol. Jodzahl: 98,5. Theoretischer Bedarf an Wasserstoff zur vollständigen Härtung von je 100 g Öl: 8,69 Liter von 0° und 760 mm.

Die Hydrierversuche an einem Rein-Dericinöl obiger Firma von der Jodzahl 98,5 wurden zumeist mit einem anderen Katalysator, dem MgO, $Pd(OH)_2$ angestellt und finden sich daher auch bei diesem (siehe S. 42ff.) geschildert. Ein Versuch jedoch, der vergleichsweise mit dem bisher besprochenen einprozentigen $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ vorgenommen wurde, sei an dieser Stelle beschrieben.




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: – – –

Fig. 8. Dericinöl.

1. Versuch: In 100 g Öl wurden $1^1/_2$ g Katalysator = 0,015 g Pd aufgeschlämmt. Der Druck betrug zu Beginn der Reaktion 7 Atm., die Temperatur 67°. Der Verlauf der Wasserstoffaufnahme war folgender:

| Zeit in Minuten: | 10′ | 30′ | 145′ | 180′ | 210′ | 240′ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,8 | 1,6 | 3,75 | 4,0 | 4,1 | 4,25 Lit. |

| Zeit in Minuten: | 265′ | 290′ | 315′ | 350′ | 435′ |
|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 4,3 | 4,4 | 4,45 | 4,5 | 4,7 Lit. |

Der Reaktionsverlauf wird durch die obenstehende Kurve (Fig. 8) veranschaulicht, der Maßstab ist dabei derselbe wie bei allen vorhergehenden und folgenden Kurven.

Die Jodzahl war auf 59,2 gesunken. Der daraus berechnete, theoretische Bedarf an Wasserstoff betrug 3,47 Liter. Das Produkt war noch völlig flüssig, vielleicht ein wenig zäher als das an sich schon sehr viscose Ausgangsöl. Kolloidales Palladium war vom Fett, soweit sich durch Augenschein feststellen ließ, nicht aufgenommen worden.

Die im vorstehenden besprochenen vier Öle mit den dazu gehörigen freien Fettsäuregemischen waren bisher noch nicht gehärtet worden. Es mögen nun die Reduktionen einiger anderer Öle folgen, die zwar schon wiederholt gehärtet worden sind, jedoch noch nie bis zur Jodzahl 0. Für die Seifenfabrikation sind nämlich die bis zu Ende hydrierten Öle meist zu hart, sie zeigen zu wenig Schaumkraft und zu wenig Mischbarkeit mit den anderen Stoffen. Daher wird die Härtung in der Technik nie zu Ende geführt. Bei den in folgendem zu besprechenden Ölen sind auch der Verlauf der Wasserstoffaufnahme sowie die Änderungen der nahrungsmittelchemischen usw. Konstanten bislang nicht genau untersucht und beschrieben worden.

### Härtung von Walöl.

Die Jodzahl des Öles war 154,5. Nach dieser berechnet sich der theoretische Bedarf an Wasserstoff zur vollständigen Härtung von je 100 g Öl auf 13,64 Liter von 0° und 760 mm. Das Öl war hellgelb, klar, und zeigte die für die Thrane charakteristischen Reaktionen.

Anfangs wurden zwei Parallelversuche angestellt.

1. und 2. Versuch: 100 g Öl wurden mit 1 g (= 0,01 g Pd), 200 mit 2 g (= 0,02 g Pd) Katalysator versetzt. Beim ersten Versuche wurden in 370 Min. 10,2 Liter Wasserstoff (theoretisch nötig 6,89 Liter), beim zweiten in 555 Min. 19,6 Liter Wasserstoff (theoretisch nötig 12,56 Liter) verbraucht. Die Jodzahl sank im ersten Falle auf 76,5, im zweiten auf 83,4. Der Schmelzpunkt des ersten Produkts lag bei 32,2° (29,0°—35,5°),

der des zweiten bei 30,25° (27,0°—32,5°). Beide Produkte waren noch halbweich. In beiden Fällen war kolloidales Palladium gelöst.

3. Versuch: Das Öl des Versuchs 2 für sich, diesmal aber nur mit 1 g frischen Katalysators weiterreduziert, ergab folgendes Resultat: Die Reaktionsdauer betrug 380 Min., der Wasserstoffverbrauch 7,7 Liter gegenüber einem theoretischen Bedarf von 4,88 Liter. Die Jodzahl sank dabei auf 55,8, der Schmelzpunkt stieg auf 42,5° (39,0—43,5°). Das Reaktionsprodukt war etwas fester geworden als nach Versuch 2.

Die in Versuch 1 und 2 gehärteten Proben wurden nunmehr zusammengegeben und gemeinschaftlich zu Ende reduziert. Das Schema der Reduktion war folgendes:

| Versuch Nr. | Menge des Öls in g | Menge des Katalysators in g | Menge des Pd in g | Reaktionsdauer in Minuten | Verbr. an Wasserstoff in Litern | Theoretisch nötiger Wasserstoff in Litern | Erreichte Jodzahl | Schmelzpunkt*) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 300 | 1,5 | 0,015 | 455 | 4,0 | — | 59,7 | 40,5° (37,0°; 43,0°) |
| 5 | 300 | 2 | 0,02 | 470 | 10,5 | 6,72 | 34,3 | 49,25° (42,0°; 51,5°) |
| 6 | 300 | 4 | 0,04 | 415 | 8,0 | 4,68 | 16,65 | 52,2° (42,3°; 52,8°) |
| 7 | 300 | 1,75 | 0,0087 | 470 | 8,0 | 2,05 | 8,9 | 54,4° (43,2°; 54,8°) |

*) In der letzten Spalte bezeichnet die erste Zahl den eigentlichen Schmelzpunkt (Sinken des Quecksilbertröpfchens), die zweite den Beginn des Erweichens, die dritte das Völligklarwerden.

Die Härte der Reaktionsprodukte nahm in erkennbarer Weise zu bis zu Versuch 5, danach änderte sie sich kaum merklich. Anfangs war die Schmelze durch kolloidales Palladium ziemlich dunkel gefärbt, von Versuch 5 an war dieselbe nach dem Abfiltrieren des Katalysators hell und klar. Bei stärkerem Fortschreiten der Reaktion wird also kolloidal gelöstes Palladium wieder ausgeschieden, eine Tatsache, die durch Beobachtungen von anderer Seite, welche während der Dauer dieser Arbeit in der Fachliteratur veröffentlicht wurden[1], bestätigt werden.

[1] Erdmann, Ztschr. f. angew. Chemie XXVI, Bd. 1, S. 606 (1913).

## Härtung der Fettsäuren des Walöls.

Von demselben Walöl, das zu den vorstehend beschriebenen Hydrierungen benutzt wurde, ist eine andere Probe entnommen und zur Abtrennung der Fettsäuren in der beim Soyabohnenöl (s. o.) geschilderten Weise verwandt worden. 250 g der Fettsäuren von der Jodzahl 154,7 wurden in 5 Versuchen mit insgesamt 0,08 g Palladium bis zur Jodzahl 10,1 gehärtet. Nach der Jodzahl berechnet sich der theoretische Bedarf an Wasserstoff zur vollständigen Reduktion dieser 250 g Fettsäuren zu 34,15 Liter von 0° und 760 mm. Die Reaktionsdaten sind folgende:

| Versuch Nr. | Menge des Öls in g | Menge des Katalysators in g | Menge des Pd in g | Reaktionsdauer in Minuten | Verbr. an Wasserstoff in Litern | Theoretisch nötiger Wasserstoff in Litern | Erreichte Jodzahl | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 250 | 1 | 0,01 | 445 | 23,6 | 9,16 | 113,2 | — — — |
| 2 | 250 | 2 | 0,02 | 275 | 10,9 | 7,25 | 80,4 | 31,4° (29,5°; 34,0°) |
| 3 | 250 | 2 | 0,02 | 450 | 21,0 | 9,82 | 35,9 | 44,6° (30,2°, 45,8°) |
| 4 | 250 | 2 | 0,02 | 440 | 14,2 | 4,77 | 14,3 | 50,6° (37,0°; 51,8°) |
| 5 | 250 | 1 | 0,01 | 400 | 18,6 | 0,93 | 10,1 | 52,2° (42,6°; 52,8°) |

Anm. Während Versuch 4 und 5 versagte die Stopfbüchse des Apparates. Versuch 5 mußte deshalb sogar zu Reparaturzwecken eine Zeit unterbrochen werden.

Nach Versuch 1 zeigte das Produkt Gänseschmalzkonsistenz, nach 2 war es noch knetbar, während es von 3 ab fest war und an Härte zunahm. Kolloidales Palladium wurde im Gegensatz zum Öl nicht aufgenommen.

Durch das Verseifen mit Kalilauge hatten die Fettsäuren im ungehärteten Zustande eine dunkelrote bis dunkelbraune Farbe angenommen (Lipochromreaktion). Durch das Härten verlor sich diese Färbung, am Ende der Reduktion zeigten die Säuren die ursprüngliche hellbraune Farbe.

## Härtung von Ricinusöl.

Ricinusöl ist eins von denjenigen Ölen, die am leichtesten Wasserstoff aufnehmen. Es wurde deshalb von mir haupt-

sächlich verwandt, um mehrere verschiedenartige Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit zu prüfen und zu vergleichen. Hier sei ein Versuch mit $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ angeführt.

Die Jodzahl des ungehärteten Öles betrug 85,7. Der theoretische Bedarf an Wasserstoff zur vollständigen Hydrierung von je 150 g Öl berechnete sich nach dieser Jodzahl auf 11,35 Liter von 0° und 760 mm Druck. Das Öl war wasserhell, zähflüssig, es löste sich leicht und vollständig in Alkohol auf.

1. Versuch: Der Autoclav wurde mit 150 g Öl und 1 g $CaCO_3$, $Pd(OH)_2 = 0{,}01$ g Pd beschickt. Die Temperatur betrug beim Beginn des Rührens und Erhitzens 20°, der Druck 5 Atm. In 35 Min. stieg erstere auf 67,5°, letzterer auf 6,0 Atm. Der weitere Reaktionsverlauf war folgender:

| Zeit in Minuten: | 15' | 30' | 45' | 60' | 75' | 90' | 105' | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,6 | 0,9 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,9 | 2,4 | Lit. |
| Zeit in Minuten: | 120' | 145' | 175' | 180' | 195' | 210' | 225' | |
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 2,9 | 3,9 | 4,5 | 4,9 | 5,2 | 5,5 | 5,8 | Lit. |

Der theoretisch nötige Bedarf an Wasserstoff betrug demgegenüber 5,45 Liter. Das Ricinusöl war zu einer harten, weißen Masse vom Schmelzpunkt 73,2° (Beginn des Erweichens 39,0°, Völligklarwerden 77,3°), und der Jodzahl 44,5 erstarrt. In größeren Bruchstücken zeigte das harte Fett einen bläulichen Schimmer. Dieser rührt von fein verteiltem, nicht kolloidalen Palladium her, das sich durch sorgfältiges Filtrieren beseitigen läßt. Kolloidales Palladium wurde nicht aufgenommen.

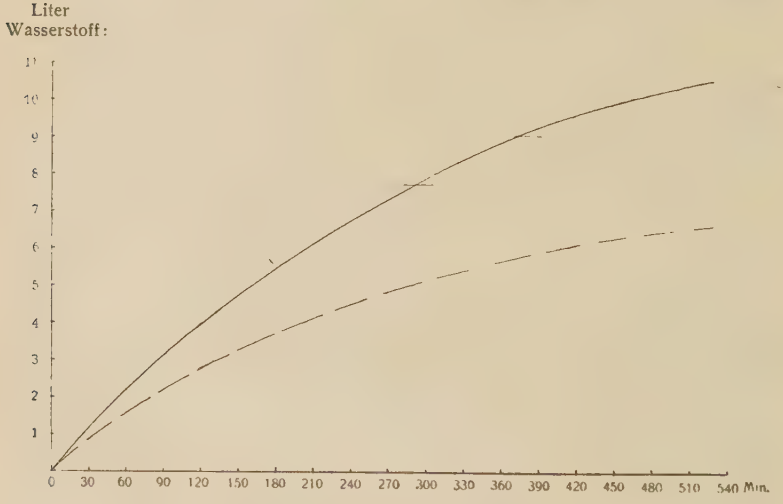
2. Versuch: Die Reduktion wurde am vorigen Öl noch einmal vorgenommen, die Mengenverhältnisse von Öl und Katalysator waren dabei dieselben. Die Reaktionsdauer belief sich auf 295 Min., der Verbrauch an Wasserstoff auf 6,2 Liter (theoretisch 1,63 Liter). Die Jodzahl war auf 32,1 gesunken, der Schmelzpunkt auf 77,2° (Beginn des Erweichens 40,0°, Völligklarwerden 77,8°) gestiegen.

### 3. Versuche mit Palladiumhydroxydul-Magnesiumoxyd-Katalysator.

Der Katalysator wurde in derselben Weise hergestellt wie das $CaCO_3$, $Pd(HO)_2$ (s. o.). Da indessen das Palladium vom MgO leichter aufgenommen wurde als vom $CaCO_3$, war ein Erwärmen hierbei unnötig.

#### Härtung von Dericinöl.

Ein Dericinöl der Jodzahl 98,5 war bereits in einmaliger Reduktion mit $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ hydriert worden. Jetzt wurde an demselben Öle ein entsprechender Versuch mit MgO, $Pd(OH)_2$ angestellt. Der theoretische Bedarf an Wasserstoff zur vollständigen Härtung betrug für 200 g Öl 17,39 Liter (0°, 760 mm).




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 9. Dericinöl.

2. Versuch: Auf 200 g Öl wurden 3 g MgO, $Pd(OH)_2$ genommen, mit 0,7 % Pd-Gehalt, entsprechend 0,021 g Pd. Die Temperatur bei Beginn des Rührens und Erhitzens betrug 19°,

der Druck 6 Atm. In 25 Min. stieg erstere auf 70°, letzterer auf 7,3 Atm. Der weitere Verlauf der Reaktion war dann folgender:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit in Minuten: | 30′ | 60′ | 90′ | 120′ | 150′ | 230′ | 260′ |
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 1,2 | 2,2 | 3,1 | 4,0 | 4,9 | 6,6 | 7,1 Lit. |
| Zeit in Minuten: | 290′ | 330′ | 390′ | 435′ | 475′ | 530′ | |
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 7,7 | 8,3 | 9,2 | 9,7 | 10,0 | 10,4 Lit. | |

Die Jodzahl des Öls war auf 60,7 gesunken. Die theoretisch nötige Menge Wasserstoff wurde danach auf 6,7 Liter berechnet.

Die Wirksamkeit des MgO, $Pd(OH)_2$ war also von der des $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ nicht wesentlich verschieden (Genaueres siehe später, S. 56—57). Auch das physikalische Verhalten des gehärteten Öles war ähnlich wie dasjenige des Öles vom Versuch 1 Nur neigte das Fett, ebenso wie alle weiteren mit MgO, $Pd(OH)_2$ reduzierten Proben des Dericinöls, leicht zur Aufnahme von kolloidalem Palladium.

Um das Verhalten des Dericinöls bei vollständigerer Hydrierung zu untersuchen, wurde eine dritte Probe zu wiederholten Malen reduziert, im ganzen siebenmal. Die Zahlen der einzelnen Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| Versuch Nr. | Menge des Öls in g | Menge des Katalysators in g | Menge des Pd in g | Reaktionsdauer in Minuten | Verbrauch an Wasserstoff in Litern | Theoretisch nötiger Wasserstoff in Litern | Erreichte Jodzahl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 200 | 2 | 0,014 | 370 | 10,50 | 5,58 | 66,9 |
| 4 | 200 | 2 | 0,014 | 425 | 6,4 | 5,65 | 34,9 |
| 5 | 200 | 2,85 | 0,02 | 355 | 9,4 | 2,90 | 18,5 |
| 6 | 200 | 2,85 | 0,02 | 290 | 7,8 | 1,00 | 13,3 |
| 7 | 200 | 2,85 | 0,02 | 415 | 10,0 | 0,60 | 9,9 |
| 8 | 200 | 2,85 | 0,02 | 420 | 2,6 | 0,23 | 8,6 |
| 9 | 200 | 2,85 | 0,02 | 390 | 2,2 | 0,07 | 7,8 |

Nach Versuch 3 und 4 war das an sich schon zähe und schwerflüssige Öl noch dickflüssiger geworden, nach Versuch 5 wurde es zu einer ganz weichen, nicht mehr fließenden,

homogenen Masse. Nach Versuch 6 hatte es ungefähr die Festigkeit von Gänseschmalz angenommen, welche auch während der übrigen Versuche nur wenig zunahm. Die Zähigkeit war dermaßen gestiegen, daß es sich selbst bei 80° C. nur überaus schwer filtrieren ließ. Kolloidales Palladium wurde während der ganzen Versuchsreihe nicht festgehalten. Infolge der großen Viscosität des Öles wurden jedoch trotz sorgfältigsten Filtrierens überaus leicht kleine Mengen Palladiums in fein verteilter Form (nicht kolloidal) durchs Filter mit hindurch gerissen.

### Härtung der Fettsäuren des Dericinöls.

Auch die Fettsäuren des Dericinöls von der Jodzahl 100,9 wurden hydriert. Sie wurden auf dieselbe Weise isoliert, wie dies beim Fettsäuregemisch aus chin. Soyabohnenöl geschildert ist. Äußerlich unterscheiden sie sich nicht von ihren Glyceriden. Zur vollständigen Härtung von 160 g des Fettsäuregemisches war theoretisch eine Menge von 14,26 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck nötig. Es mögen hier die Reaktionsdaten folgen:

| Versuch Nr. | Menge des Öls in g | Menge des Katalysators in g | Menge des Pd in g | Reaktionsdauer in Minuten | Verbrauch an Wasserstoff in Litern | Theoretisch nötiger Wasserstoff in Litern | Erreichte Jodzahl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 160 | 2,3 | 0,016 | 405 | 16,6 | 5,72 | 60,4 |
| 2 | 160 | 2,3 | 0,016 | 425 | 9,6 | 1,61 | 49,0 |
| 3 | 160 | 2,3 | 0,016 | 445 | 11,6 | 3,76 | 22,4 |
| 4 | 160 | 2,3 | 0,016 | 465 | 7,8 | 2,33 | 5,9 |

Die Fettsäuren wurden durch das Hydrieren noch zäher, als dies beim Öle der Fall gewesen war. Bereits durch den ersten Versuch waren sie zu einer dünnen, homogenen Masse geworden, deren Festigkeit hinter Salbenkonsistenz nur wenig zurückblieb. Durch die weiteren Versuche nahm dann die Steifheit zu, nach dem dritten Versuche waren die Säuren bereits völlig fest geworden. Kolloidales Palladium nahmen die Fettsäuren nicht auf, wie es auch das Öl nicht getan hatte.

Dagegen wurde auch hier beim Filtrieren fein verteiltes Katalysatorenmetall durchs Filter hindurch genommen.

### Härtung von Kokosnußfett.

Zu den Hydrierversuchen wurde eine Probe „Palmin“ der Firma: H. Schlinck & Co., Hamburg, benutzt, dessen nahrungsmittelchemische Konstanten auf reines Kokosnußfett hinwiesen. Die Jodzahl desselben war 8,0, der Schmelzpunkt 24,7° (Beginn des Erweichens 24,3°, Völligklarwerden 25,7°). Zur völligen Härtung von 200 g Fett waren theoretisch 1,4 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck nötig.

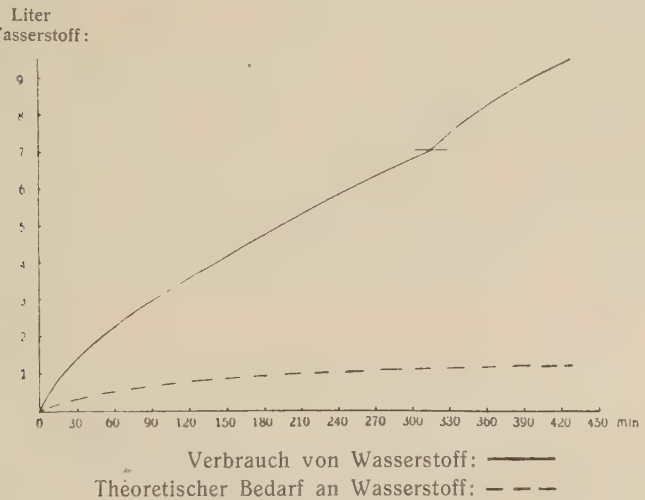



Fig. 10. Kokosnußöl.

Versuch: Das Reaktionsgemisch bestand aus 200 g Fett, 2 g MgO, $Pd(OH)_2$ mit 0,7% Pd (= 0,014 g Pd) und Wasserstoff unter einem Druck von 6 Atm. bei 16°. In 35 Min. stieg der Druck auf 6,8 Atm. bei einem Ansteigen der Temperatur auf 67°. Danach verlief die Reaktion wie folgt:

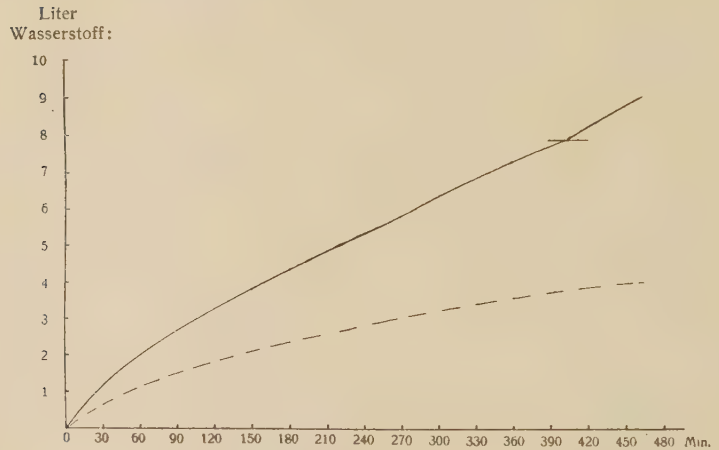
| Zeit in Minuten: | 15' | 50' | 75' | 105' | 195' | 220' | 255' | 280' | 315' |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,8 | 2,1 | 2,6 | 3,2 | 5,0 | 5,4 | 6,0 | 6,5 | 7,0 Lit. |

Der Wasserstoff wurde von 3,8 auf 6 Atm. Druck aufgefüllt.

| Zeit in Minuten: | 355' | 400' | 425' | |
|---|---|---|---|---|
| Verbrauch an Wasserstoff in Litern: | 7,8 | 8,9 | 9,4 | Lit. |

Der theoretische Bedarf an Wasserstoff betrug demgegenüber nur 1,2 Liter. Das Fett war durch die Hydrierung um ein Geringes fester und körniger geworden als es ursprünglich gewesen war. Die Jodzahl war auf 1,4 gesunken, der Schmelzpunkt auf 33,6° gestiegen (Beginn des Erweichens 24,9°, Völligklarwerden 36,4°).

Parallelversuche ergaben dasselbe Resultat.




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 11. Butterfett.

## Butterfett.

Aus einer sehr reinen, hellgelben Tafelbutter wurde durch Filtrieren auf dem warmen Wasserbade das Butterfett abgetrennt. Es zeigte die Jodzahl 27,7 und den Schmelzpunkt 32,2° (Beginn des Erweichens 13,2°, Völligklarwerden 32,8°). Zur völligen Härtung von 170 g Fett waren theoretisch 4,16 Liter Wasserstoff (0°, 760 mm) nötig.

Versuch: Zur Härtung von 170 g Butterfett wurden 4,4 g MgO, $Pd(OH)_2$ mit 0,75% Pd, entsprechend 0,034 g Pd, genommen (1 Teil Pd auf 5000 Teile Fett). In 465 Min. wurden 9,1 Liter Wasserstoff aufgenommen (theoretischer Bedarf 4,0 Liter). Die Jodzahl sank auf 0,8, der Schmelzpunkt stieg auf 43,6° (Beginn des Erweichens 26,5°, Völligklarwerden 44,6°). Das Fett war hart und vollständig farblos geworden. Der Buttergeschmack war völlig verschwunden.

Von Bömer war beobachtet worden[1], daß unverseifbare Bestandteile der Öle, wie Cholesterin und Phytosterin, bei der Härtung der Öle nicht mit angegriffen werden, daß infolgedessen die gehärteten Öle die Bestimmung der Bömerschen Phytosterinacetatprobe gestatten. Arbeiten von Willstätter und Mayer[2] wollen jedoch das Gegenteil beweisen, beide teilten mit, daß ihnen die Reduktion des Cholesterins zu Dihydrocholesterin (Cholestanol) gelungen sei. Es war daher von Interesse, die Wirksamkeit meiner Katalysatoren an Wollfett, das sich ja zum großen Teile aus Fettsäureestern des Cholesterins und Isocholesterins zusammensetzt, zu erproben.

### Hydrierversuche an Adeps lanae anhydricus.

Das benutzte Wollfett zeigte die Jodzahl 29,1.

Zur Reduktion wurden 80 g Wollfett mit 1,143 g 0,7%igem MgO, $Pd(OH)_2$ = 0,008 g Pd versetzt (1 Teil Pd auf 10000 Teile Fett). In 340 Min. wurden nur 1,4 Liter Wasserstoff verbraucht. Daher wurde der Versuch unterbrochen, der alte Katalysator abfiltriert, dieselbe Menge frischen Katalysators zugesetzt, und abermals 120 Min. lang Wasserstoff von ca. 6,2 Atm. bei 72° einwirken gelassen. Der Verbrauch betrug nur 0,2 Liter.

---

[1] Chem.-Ztg. 1912, S. 701; Chem.-Ztg. 1912, S. 673; Ztschr. f. Nahrungs- und Genußmittel 24, Heft 1 und 2 (1913).

[2] Ber. deutsch. chem. Ges. 41, S. 2199 (1908); Chem.-Ztg. Repert. 1908, S. 450.

Deshalb wurde wieder unterbrochen, zum alten die gleiche Menge neuen Katalysators zugesetzt und der Apparat noch 315 Min. in Gang gebracht. Auch jetzt wurde nur 1,4 Liter Wasserstoff verbraucht. Die Jodzahl des vom Katalysator abfiltrierten Produkts betrug 28,5, die Konsistenz des hydrierten war von dem des unhydrierten Fettes nicht zu unterscheiden.

Die Reduktion des Wollfettes war also nicht gelungen.

### 4. Härtung mit Platinhydroxydul-Magnesiumoxydkatalysator.

#### Darstellung des Katalysators.

Eine abgewogene Menge kristallisierter Platinchloridchlorwasserstoffsäure $H_2PtCl_6 \cdot 3\,H_2O$ wurde in einem kleinen Erlenmeyerkolben in wenig Wasser gelöst. Dann wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die anfangs dunkelbraune Flüssigkeit vollständig farblos geworden war. In der Lösung befanden sich neben Platinchlorür auch Sulfit und Sulfat des zweiwertigen Platins. Diese Lösung wurde nunmehr in ein kleines, gewogenes Glasschälchen gegeben und auf dem Wasserbade eingedampft, während unablässig Schwefeldioxyd auf die Flüssigkeit geleitet wurde, um eine Wiederoxydation zu vermeiden. Die Menge des in vacuo getrockneten, dunkelbraunen, überaus hygroskopischen Salzgemisches wurde durch rasches Wägen festgestellt. Daraus ließ sich dann der Gehalt an Platin berechnen.

Die Herstellung des Katalysators selbst unter Verwendung dieses Salzes war dann die gleiche wie die des Katalysators $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ (s. o.), indessen löst sich das Platinsalzgemisch in destilliertem Wasser leichter auf als das Palladiumchlorür und bedarf daher keines Zusatzes von Salzsäure und keines Erwärmens. Ebenso braucht beim Niederschlagen des Platinhydroxyduls auf das Magnesiumoxyd nicht erwärmt zu werden.

## Härtung von Erdnußöl.

1. Versuch: 200 g Öl von der Jodzahl 84,8 wurden mit 2 g 2%igem Katalysator versetzt (= 0,04 g Pt, 1 Teil Pt auf 5000 Teile Öl). Der Druck betrug zu Anfang des Versuches 6 Atm., die Temperatur 17°. In 30 Min. stieg ersterer auf 7,3 Atm., letztere auf 74°. Der weitere Reaktionsverlauf war folgender:

| Zeit in Minuten: | 15' | 35' | 60' | 85' | 110' | 140' |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,4 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 Lit. |

| Zeit in Minuten: | 240' | 275' | 295' | 325' | 355' | 385' |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 4,5 | 4,9 | 5,1 | 5,4 | 5,7 | 6,0 Lit. |

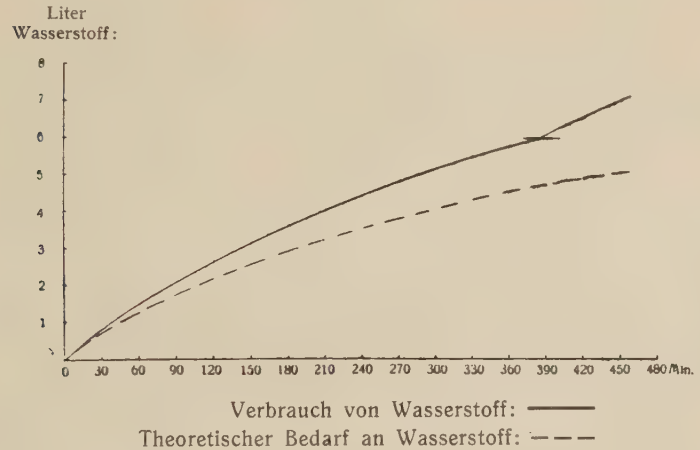



Fig. 12. Erdnußöl.

Der Wasserstoff wurde danach von 4,3 auf 6 Atm. Druck aufgefüllt.

| Zeit in Minuten: | 410' | 425' | 455' |
|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 6,5 | 6,7 | 7,2 Lit. |

Die Jodzahl des hydrierten Produkts war 55,6. Der theoretische Bedarf an Wasserstoff betrug 5,15 Liter.

Das Öl war zu einer weißen Masse umgewandelt, die an Festigkeit Schweineschmalz etwas übertraf.

Bei einem zweiten Versuche mit 175 g Öl und 2 g 1%igem MgO, $Pt(OH)_2$ = 0,02 g Pt wurden während 425 Min. 13,1 Liter Wasserstoff verbraucht (theoretisch nötig 5,4 Liter). Der Autoclav hatte somit eine große Menge Gas entweichen lassen. Die Jodzahl sank auf 52,2, der Schmelzpunkt des gehärteten Öls lag bei 42,0° (Beginn des Erweichens: unter Zimmertemperatur; Völligklarwerden 48,2°). Das Resultat war also trotz der halben Menge Katalysators noch etwas günstiger als dasjenige von Versuch 1. In beiden Fällen jedoch kam die Wirksamkeit des MgO, $Pt(OH)_2$ nicht der des $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ gleich.

### Härtung von Ricinusöl (Jodzahl 84,9).

Die Härtung des sonst sehr leicht härtbaren Ricinusöles erfolgte durch den Katalysator MgO, $Pt(OH)_2$ nur sehr langsam.

1. Versuch: 150 g Öl und 1,5 g 1%iges MgO, $Pt(OH)_2$ = 0,015 g Pt (1 Teil Platin auf 10000 Teile Öl) wurden 260 Min. lang der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt. Der Verbrauch an demselben betrug 2,4 Liter, der theoretisch nötige Bedarf nur 0,95 Liter. Das Ricinusöl zeigte nach dem Versuche die Jodzahl 74,6. Es war noch flüssig, allerdings durch fein verteilte Kriställchen fester Glyceride etwas getrübt.

2. Versuch: Bei einem weiteren Härtungsversuch von 150 g Öl, mit 1,5 g 2%igem MgO, $Pt(OH)_2$ = 0,03 g Pt (1 Teil Platin auf 5000 Teile Öl) sank innerhalb 250 Min. die Jodzahl nur auf 83,7 (von 84,9). Der Katalysator war dabei offenbar auf unerklärte Weise vergiftet worden.

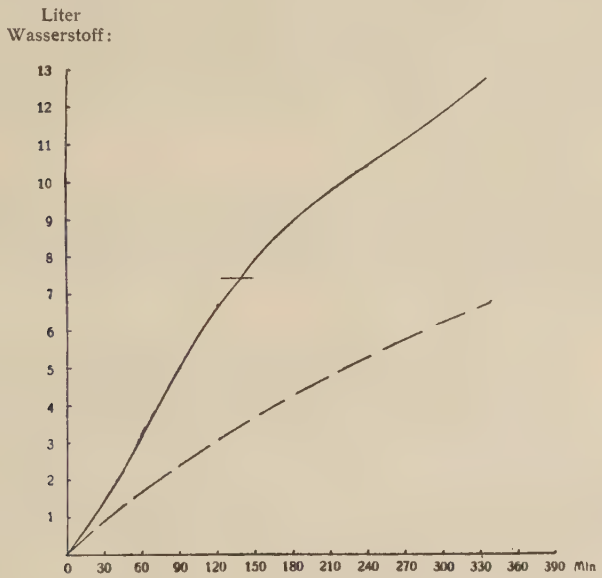
### Härtung von Dericinöl (Jodzahl 59,2).

Zur Härtung wurde ein Öl verwendet, das bereits einmal mit dem Katalysator $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ von der Jodzahl 98,5 auf 59,2 hydriert worden war. Auf 100 g Öl wurden 2 g MgO, $Pt(OH)_2$ mit 2% Pt Gehalt (1 Teil Pt auf 2500 Teile Öl) genommen. Der Verlauf der Reaktion war nach anfäng-

lichem Ansteigen des Drucks von 6,1 Atm. bei 22° auf 7,35 Atm. bei 74° folgender:

| Zeit in Minuten: | 15′ | 30′ | 45′ | 70′ | 150′ | 180′ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 0,6 | 1,2 | 1,5 | Lit. |
| Zeit in Minuten: | 210′ | 240′ | 270′ | 300′ | 345′ | | |
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 1,7 | 1,8 | 2,0 | 2,1 | 2,3 | Lit. | |

Der theoretische Bedarf an Wasserstoff berechnete sich auf nur 0,5 Liter. Die Jodzahl des Öles, das einen dicken Syrup darstellte und kolloidales Platin aufgenommen hatte, war nur auf 53,5 gesunken.




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 13. Walöl.

## Härtung von Walöl (Jodzahl 154,5).

200 g Öl wurden mit 3 g MgO, $Pt(OH)_2$ von 1 % Platingehalt, entsprechend 0,03 Platin (1 Teil Pt auf 7500 Teile Öl) versetzt. Der Druck betrug bei Beginn des Rührens und

Erhitzens 6 Atm., die Temperatur 19°. In 40 Min. stieg ersterer auf 7,0 Atm., letztere auf 70,0°. Des weiteren zeigte die Reaktion folgenden Verlauf:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeit in Minuten: | 35' | 110' | 140' | 170' | 190' |
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 1,7 | 6,2 | 7,4 | 8,6 | 9,2 Lit. |
| Zeit in Minuten: | 225' | 250' | 275' | 310' | 340' |
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 10,1 | 10,6 | 11,2 | 12,0 | 12,8 Lit. |

Nach 140 Min. war der Wasserstoff von 3,3 auf 6 Atm.-Druck nachgefüllt worden. Die Jodzahl des Öles war nach dem Versuche auf 115,4 gesunken. Der theoretisch nötige Bedarf an Wasserstoff betrug dem gefundenen gegenüber nur 6,9 Liter. Das Öl war zum weitaus größten Teile noch flüssig, nur ein geringer fester Anteil setzte sich beim längeren Stehen am Boden des Gefäßes nieder. Das Öl war durch kolloidales Platin tiefbraun gefärbt.

**5. Härtung mit Platinoxydul-Nickelioxyd-Katalysator.**

Die Herstellung dieses Katalysators entsprach genau der des $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$.

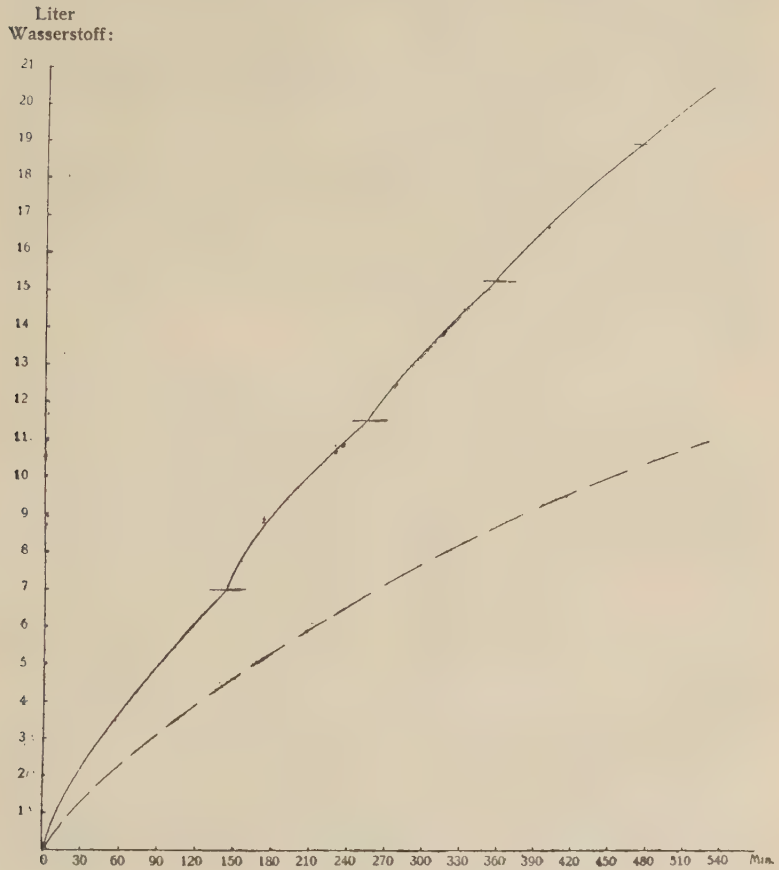
Härtung von Ricinusöl (Jodzahl 84,9).

1. Versuch: 200 g Öl wurden mit 0,733 g $Ni_2O_3$, $Pt(OH)_2$ mit 2,73% Platingehalt, entsprechend 0,02 g Pt versetzt. Bei einer Temperatur von 17° betrug der Druck im Autoclaven bei Beginn des Rührens und Erhitzens 6,4 Atm. In 35 Min. stieg erstere auf 72°, letzterer auf 7,4 Atm. Die weitere Reaktion verlief in folgender Weise:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit in Minuten: | 10' | 20' | 40' | 60' | 80' | 100' |
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 0,9 | 1,7 | 2,7 | 3,7 | 4,6 | 5,3 Lit. |
| Zeit in Minuten: | 120' | 140' | 160' | 255' | 285' | 320' |
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 6,2 | 7,0 | 8,1 | 11,6 | 13,0 | 14,3 Lit. |
| Zeit in Minuten: | 355' | 380' | 410' | 440' | 470' | 530' |
| Verbr. an Wasserst. in Litern: | 15,4 | 16,3 | 17,3 | 18,3 | 19,2 | 20,8 Lit. |

Der Wasserstoff war nach 140 Min. von 3,9 auf 6, nach 250 Min. von 3,9 auf 6, nach 355 Min. von 4,2 auf 6. nach 470 Min.

von 4,1 auf 6 Atm. nachgefüllt worden. Das Ricinusöl war zu einer harten und spröden Masse erstarrt, welche die Jodzahl 21,0 und den Schmelzpunkt 83,5° zeigte. (Beginn des




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 14. Ricinusöl.

Erweichens 62,0° Völligklarwerden 84,8°). Der theoretische Bedarf an Wasserstoff betrug 11,28 Liter. Kolloidales Platin war nicht aufgenommen worden.

Ein zweiter Versuch wurde mit 200 g Öl unter Verwendung von 2 g eines nur 1%igen $Ni_2O_3$, $Pt(OH)_2$ — 0,02 g Pt angestellt. Die Reaktionsdauer betrug 485 Min., der Verbrauch an Wasserstoff 18,4 Liter (theoretisch nötig 5,75 Liter). Die Jodzahl war auf 52,1 gesunken, der Schmelzpunkt auf 76,0° gestiegen (Beginn des Erweichens 38,0°, Völligklarwerden 77,2°). Gegenüber dem 2,73%igen Katalysator blieb also der 1%ige erheblich an Wirksamkeit zurück.

Da die Reduktion des, allerdings leicht härtbaren, Ricinusöls mittels $Ni_2O_3$, $Pt(OH)_2$ so leicht von statten gegangen war, sollte derselbe Katalysator auf seine Wirksamkeit bei einem schwerer härtbaren Öle geprüft werden. Als solches wurde zunächst Soyabohnenöl gewählt.

Härtung von Chin. Soyabohnenöl (Jodzahl 124,9).

1. Versuch: Der Autoclav wurde mit 150 g Öl und 0,55 g 2,73%igem Katalysator, entsprechend 0,015 g Pt, beschickt. Der Anfangsdruck betrug 6 Atm., die Anfangstemperatur 17°. In 30 Min. stieg der Druck auf 7,3 Atm., die Temperatur auf 75°. Der weitere Verlauf der Reaktion war folgender:

| Zeit in Minuten: | 10' | 40' | 70' | 145' | 175' |
|---|---|---|---|---|---|
| Verbrauch an Wasserstoff in Litern: | 1,0 | 2,2 | 3,1 | 4,9 | 5,6 Lit. |
| Zeit in Minuten: | 215' | 245' | 275' | 305' | 335' |
| Verbrauch an Wasserstoff in Litern: | 6,5 | 7,2 | 8,0 | 8,8 | 9,6 Lit. |

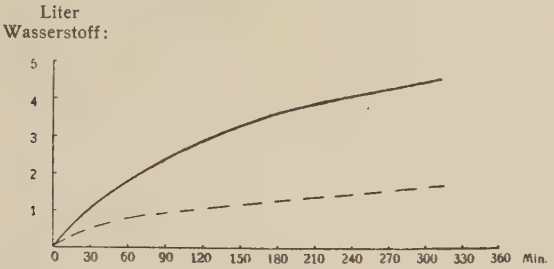
Nach 175 Min. wurde der Wasserstoff von 3,9 auf 6 Atm. Druck nachgefüllt.

Die Jodzahl war auf 91,2 gesunken: das Öl bildete eine dünne, breiartige Masse. Der theoretische Bedarf an Wasserstoff berechnet sich zu 4,46 Liter.

2. Versuch: Die Mengen des Öls und des Platins entsprachen denen von Versuch 1. Nur wurde diesmal an Stelle von 2,73%igem, 1%iger Katalysator genommen, so daß dessen Gewicht 1,5 g betrug. Nach anfänglichem Ansteigen des Drucks von 6 auf 7,2 Atm. und der Temperatur von 17 auf 72° verlief der Wasserstoffverbrauch folgendermaßen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Zeit in Minuten: | 30′ | 60′ | 90′ | 125′ | 155′ |
| Verbrauch an Wasserstoff in Litern: | 1,1 | 1,8 | 2,4 | 3,1 | 3,5 Lit. |
| Zeit in Minuten: | 195′ | 225′ | | 285′ | 315′ |
| Verbrauch an Wasserstoff in Litern: | 3,8 | 4,0 | | 4,2 | 4,6 Lit. |

Der theoretische Bedarf betrug 1,7 Liter. Die Jodzahl war nur auf 105,1 gesunken, das Produkt bildete einen ganz weichen Brei. Das ganze Öl, nach dem Abfiltrieren allein der Katalysator, war grün gefärbt. Kolloidales Platin wurde dagegen, der Farbe des durch Filtrieren gereinigten Öles nach zu urteilen, nicht oder nur sehr wenig aufgenommen.




Verbrauch von Wasserstoff: ———
Theoretischer Bedarf an Wasserstoff: — — —

Fig. 15. Chinesisches Soyabohnenöl.

## Härtungsversuche an Chinesischem Holzöl.

Um die Wirksamkeit unseres Katalysators auch am Chin. Holzöl zu erproben, wurden Härtungsversuche mit beiden Präparaten, dem 2,73%igen und dem 1%igen angestellt. In 7- bis 8stündiger Reduktion sank jedoch die Jodzahl in beiden Fällen nur von 160,0 auf 152,1 bezw. auf 152,6. Der Katalysator hatte also nicht seine volle Wirksamkeit entfaltet. Die fast genau gleiche Abnahme der Jodzahl in beiden Fällen legt den Gedanken nahe, daß das Öl selbst zum größten Teile seine Hydrierbarkeit verloren hat. Möglicherweise war dies durch Altern infolge ca. einjährigen Liegens, allerdings in völlig gefüllter, gut verschlossener Flasche bewirkt worden. Das Öl war in dieser Zeit vor direktem Sonnenlicht geschützt, stand jedoch in diffusem Tageslichte.

## Zusammenfassung.

Um die Wirksamkeit der verschiedenen Kataiysatoren zu veranschaulichen, sind einige ihrer charakteristischsten Reduktionen in folgender Tabelle niedergelegt.

| Katalysator | Prozentgehalt an Pd oder Pt | Öl | Verhältnis von Metall zu Öl | Reaktionsdauer in Min. | Jodzahl vor dem Versuch | Jodzahl nach dem Versuch |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ | 1 | Ricinusöl | 1:10000 | 540 | 85,7 | 2,2 |
| $MgO$, $Pt(OH)_2$ | 2 | „ | 1:10000 | 540 | 84,9 | 83,4 |
| $MgO$, $Pt(OH)_2$ | 1 | „ | 1:10000 | 540 | 84,9 | 63,5 |
| $Ni_2O_3$, $Pt(OH)_2$ | 2,73 | „ | 1:10000 | 540 | 84,9 | 20,4 |
| $Ni_2O_3$, $Pt(OH)_2$ | 1 | „ | 1:10000 | 540 | 84,9 | 48,4 |
| $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ | 1 | Dericinöl | 1:10000 | 540 | 98,5 | 59,0 |
| $MgO$, $Pd(OH)_2$ | 1 | „ | 1:10000 | 540 | 98,5 | 64,1 |

Es sei bemerkt, daß die in Wirklichkeit beobachteten Daten andere sind, da bei den verschiedenen Versuchen die Reaktionsdauer, zuweilen auch die Menge des angewandten Katalysators eine verschiedene war. Aus den gefundenen Werten für das Sinken der Jodzahl wurden dann, unter der allerdings nicht ganz zuverlässigen Annahme, daß die Jodzahl der Menge des Katalysators und der Reaktionsdauer genau entsprechend sinkt, die hier angegebenen Werte berechnet, um einen Vergleich zwischen den einzelnen Versuchen zu ermöglichen. Zu berücksichtigen ist dies wohl hauptsächlich für die Beurteilung des $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$. Nach der hier angegebenen Berechnungsweise würde die Jodzahl des Ricinusöls auf 2,2 gesunken sein, während andererseits stets beobachtet wurde, daß die Reduktionsgeschwindigkeit gegen Ende der Absättigung hin abnimmt. Dieser praktischen Erfahrung nach würde ein höherer Wert für die Jodzahl einzusetzen sein, etwa 4—5.

Aus dieser Tabelle ergibt sich nun, daß von allen Katalysatoren das $CaCO_3$, $Pd(OH)_2$ am besten wirkt. Ihm nahe kommt das $MgO$, $Pd(OH)_2$. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß die Oberfläche des verwendeten $MgO$ größer war als die des $CaCO_3$. Wenn

die katalysatorenverstärkende Fähigkeit des MgO der des $CaCO_3$ völlig gleich wäre, so müßte demnach das $MgO, Pd(OH)_2$ wesentlich besser wirken als das $CaCO_3, Pd(OH)_2$. Es ergibt sich daraus, daß das MgO dem $CaCO_3$ doch etwas nachsteht.

Bedeutend hinter der Wirkung der Palladiumkatalysatoren zurück bleibt die der Platinkatalysatoren, selbst wenn man annehmen will, daß das 2%ige $MgO, Pt(OH)_2$ durch einen Zufall in seiner Wirksamkeit beeinträchtigt worden sei. Im übrigen ist es nicht verwunderlich, daß der einprozentige Katalysator besser wirkt als der zweiprozentige, da ja das Platin beim einprozentigen Katalysator auf eine doppelt so große Oberfläche verteilt ist wie auf dem anderen. Versuche mit $CaCO_3, Pt(OH)_2$ wurden nicht angestellt, da vorauszusehen war, daß dessen Wirksamkeit sich praktisch nicht viel von der des $MgO, Pt(OH)_2$ unterscheiden würde.

Eine wesentliche Erhöhung der Wirkung des Platins wurde dagegen beobachtet, wenn man es auf Nickeloxyd niederschlägt. Die damit erzielten Resultate bleiben nicht weit hinter denen der besten Palladiumkatalysatoren zurück. Es ist dabei merkwürdig, daß bei sämtlichen damit angestellten Versuchen der höherprozentige Katalysator sich als besser gezeigt hat wie der einprozentige bei gleicher Platinmenge.

Auch die Öle zeigen hinsichtlich der Schnelligkeit ihrer Hydrierbarkeit große Unterschiede. Um diese leicht erkennen zu lassen, ist das Sinken der Jodzahl bei mehrmaliger Reduktion bei verschiedenen Ölen in Form von Kurven in umstehender Tafel eingetragen worden. Es handelt sich dabei um die gefundenen Werte, zu deren Erzielung meist andere Gesichtspunkte maßgeblich waren als die in diesem Kurvenbilde berücksichtigten, z. B. möglichste Veränderung des Verhältnisses von Katalysator zu Substanz. Außerdem kam leider auch die Unzulänglichkeit der Apparatur häufig störend in Betracht. Daher zeigen naturgemäß diese Kurven einige Unregelmäßigkeiten. Um diese zu erklären, sei daher zuvörderst das Verhältnis von Katalysatormetall zum Öl in den einzelnen Versuchen angegeben:

| | Versuch Nr. | Dauer des Versuchs in Minuten | Verhältnis von Katalysatoren-metall zu Öl |
|---|---|---|---|
| Ricinusöl | 1 | 225 | 1:10000 |
| | 2 | 295 | 1:10000 |
| Fettsäuren des Holzöls | 1 | 355 | 1:10000 |
| | 2 | 515 | 1:10000 |
| | 3 | 270 | 1:10000 |
| | 4 | 350 | 1:10000 |
| | 5 | 180 | 1:15000 |
| Erdnußöl | 1 | 475 | 1:10000 |
| | 2 | 490 | 1:20000 |
| Soyabohnenöl | 1 | 500 | 1:10000 |
| | 2 | 440 | 1:10000 |
| Fettsäuren des Walöls | 1 | 445 | 1:25000 |
| | 2 | 275 | 1:12500 |
| | 3 | 450 | 1:12500 |
| | 4 | 440 | 1:12500 |
| | 5 | 400 | 1:15000 |
| Holzöl | 1 | 300 | 1:10000 |
| | 2 | 515 | 1:10000 |
| | 3 | 410 | 1:10000 |
| | 4 | 455 | 1:15000 |
| | 5 | 335 | 1:20000 |
| Dericinöl | 1 | 370 | 1:15000 |
| | 2 | 425 | 1:15000 |
| | 3 | 355 | 1:10000 |
| | 4 | 290 | 1:10000 |
| | 5 | 415 | 1:10000 |
| | 6 | 420 | 1:10000 |
| | 7 | 390 | 1:10000 |
| Fettsäuren des Dericinöls | 1 | 405 | 1:10000 |
| | 2 | 425 | 1:10000 |
| | 3 | 445 | 1:10000 |
| | 4 | 465 | 1:10000 |

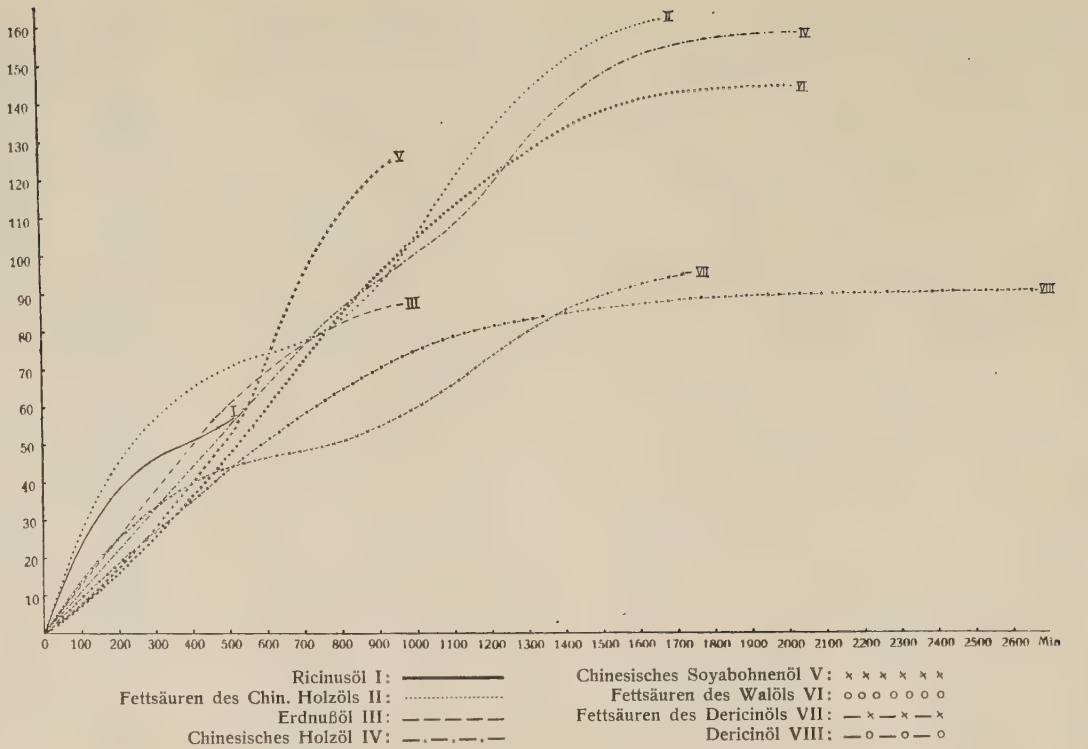



Fig. 16. Abnahme der Jodzahl bei der Härtung verschiedener Öle.

Es ergibt sich daraus vor allen Dingen, daß die Kurve der Fettsäuren des Walöls im Vergleich zu denen der anderen Öle zu niedrig liegt.

Ferner fällt es auf, daß manche Kurven vorzeitig nach rechts abbiegen, um dann wieder auf ihre richtige Bahn einzulenken. Es kommt dies wohl daher, daß während der betreffenden Versuche der Katalysator oder der Apparat nicht in einwandfreier Weise arbeitete, sodaß zur Erreichung der erzielten Jodzahlen eine zu lange Zeit erforderlich war.

Berücksichtigt man alles dies, so ergibt sich folgendes: Am schnellsten von allen untersuchten Ölen wird das Ricinusöl gehärtet. Von den freien Fettsäuren übertreffen es an Hydriergeschwindigkeit noch um ein weniges die Fettsäuren des Chin. Holzöls, die ja viele stark ungesättigte, also begierig Wasserstoff aufnehmende Säuren enthalten. Das Holzöl selbst wird, wenn auch an sich noch ziemlich schnell, so doch langsamer hydriert wie seine Säuren. Es ist überhaupt zu bemerken, daß die freien Säuren stets schneller Wasserstoff anlagern als ihre Glyceride, auf der Tafel ist dies an den Fettsäuren des Dericinöls zu erkennen. Ein leicht härtbares Öl ist ferner noch das Erdnußöl, während Soyabohnenöl, Walöl (nicht auf der Tafel eingezeichnet) und Dericinöl nur langsamer sich härten lassen. Stets gegen Ende der Reaktion, wenn die ungesättigten Säuren schon ziemlich abgesättigt sind, verlangsamt sich die Wasserstoffaufnahme. Bei manchen Ölen, wie z. B. dem Dericinöl, ist es daher recht schwer, die Jodzahl 0 zu erreichen.

## B. Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Öle infolge ihrer Härtung.

Am augenfälligsten von allen Änderungen der Öle bei der Hydrierung ist die Zunahme ihrer Konsistenz. Während die von mir untersuchten Öle, mit Ausnahme des Butterfettes und des Kokosnußfettes, in unreduziertem Zustande bei ge-

wöhnlicher Temperatur sämtlich flüssig waren, bildeten die gehärteten Öle allesamt mehr oder weniger harte, feste Massen. Der Übergang von flüssig zu fest ist bei manchen Ölen ein stetiger, wie z. B. beim Erdnuß- und Walöl. Durch teilweise Hydrierung vermag man daher mit diesen Ölen Produkte von der Konsistenz der Butter oder des Schweineschmalzes herzustellen. Bei anderen Ölen dagegen, wie z. B. dem Soyabohnenöl, nimmt die Festigkeit bei der Härtung nicht gleichmäßig zu. Vielmehr werden einzelne Kristalle der festen Glyceride ausgeschieden, die sich zu Boden senken, während die übrige Masse des Öls noch völlig flüssig ist. Es scheint, als ob das Lösungsvermögen der flüssigen Glyceride für die festen hier ein geringes ist, so daß sich letztere sehr bald abscheiden müssen.

Ganz eigenartig ist das Verhalten des gehärteten Chin. Holzöls. In festem Zustande zeigt es überhaupt keine Ähnlichkeit mehr mit Fettkörpern, vielmehr läßt es sich überaus leicht zu einem staubtrockenen, feinkristallinischen Pulver zerreiben oder zerdrücken.

Eigentümlich ist ferner das Verhalten einiger gehärteter Öle beim Abkühlen aus dem Schmelzflusse. Die meisten der gehärteten Öle ziehen sich dabei, entsprechend den meisten festen Körpern überhaupt, zu einem mehr oder weniger großen Betrage zusammen. Anders jedoch das Ricinus- und das Holzöl. Ersteres zersprengte nach der Reduktion bis etwa zur Jodzahl 40 stets beim Beginn des Abkühlens das Becherglas, worin es aufbewahrt werden sollte. Beim vollständigen Abkühlen auf Zimmertemperatur hatte es sich dann wieder etwas zusammengezogen. In noch weit höherem Maße zeigte gehärtetes Holzöl diese Ausdehnungsfähigkeit beim Erstarren, und zwar ohne sich zuletzt wieder zusammenzuziehen. Widerstand das Gefäß, z. B. ein Hartglasbecher, dem Drucke, so wurden vom Öle selbst die oberen Schichten abgeblättert oder auch wulst- und kraterartig in die Höhe gedrückt. Der Inhalt eines gewöhnlichen Becherglases dagegen war meist in tiefen klaffenden Längsspalten aufgeplatzt und hatte dabei das Glas völlig in einzelne Stücke zerrissen.

Bemerkenswert ist endlich noch die leichte elektrische Erregbarkeit der gehärteten Öle. Beim Zerdrücken mit dem Spatel, beim Abkratzen von den Wänden der Gefäße versprühten gewöhnlich die kleinen Teilchen in lebhaftester Weise.

### 1. Geschmack der gehärteten Öle.

Werden die Öle bis ziemlich zu Ende reduziert, so zeigen sie nur den nichtssagenden Geschmack des Stearins. Sie sind dann außerdem zu hart, um genossen werden zu können. Schon früher wurde dagegen beobachtet, daß im halbgehärteten, noch weichen Zustande viele Öle einem dem Schweineschmalz nicht unähnlichen Geschmack zeigen.

Die gleiche Erfahrung wurde von uns am Erdnußöl gemacht. Eine Geschmacksverschlechterung trat beim Butterfett infolge der Hydrierung ein. Vor der Härtung von hellgelber Farbe und wohlschmeckend, war es durch dieselbe zu einer reinweißen, festen Masse geworden, die das charakteristische Butteraroma völlig verloren hatte und nur noch einen faden Talggeschmack zeigte.

Eine wesentliche Geschmacksverbesserung wurde dagegen beim gehärteten Kokosnußfett festgestellt. In unreduziertem Zustande war es von nichtssagendem Geschmack. Nach der Härtung jedoch zeigte es einen feinen, zarten Buttergeschmack. Dieser überstand selbst stärkeres Erhitzen; nach längerem Stehen, über einige Wochen, im unverschlossenen Gefäß war er jedoch wieder so gut wie völlig verschwunden.

### 2. Änderungen der qualitativen Reaktionen.

Bei früheren Versuchen Prof. Paals (l. c.) war beobachtet worden, daß nicht nur die Öle bei der Hydrierung Wasserstoff anlagern, sondern daß auch andere, unverseifbare Begleitstoffe der Öle dabei beeinflußt werden. So erwies sich die Becchi'sche und Halphen'sche Probe bei gehärtetem Baumwollsamenöl als negativ, während die Baudouin'sche Reaktion bei gehärtetem Sesamöl nur eine Abschwächung erfuhr.

Es war daher von Interesse, zu erforschen, ob die von mir untersuchten Öle nach ihrer Härtung noch ihre charakteristischen Reaktionen zeigten oder nicht.

### Lipochromreaktionen des gehärteten Walöls.

Es wurde das Verhalten von gehärtetem Walöl gegenüber einigen chemischen Agentien geprüft, welche mit ungehärtetem Walöl die sogenannten „Lipochromreaktionen“ geben. Dazu wurden Reagenzglasversuche mit gehärtetem und ungehärtetem Öl gleichzeitig nebeneinander angestellt, bei denen das Reaktionsgemisch meist ununterbrochen geschüttelt wurde. Die Versuche wurden gewöhnlich 2—3 mal wiederholt. Die gehärteten Öle wurden dabei jedesmal geschmolzen und dann vorsichtig soweit abgekühlt, daß sie gerade noch flüssig waren.

Die Reagentien waren folgende:

#### 1. Rote rauchende Salpetersäure.

Ungehärtetes Walöl ergab beim Zusetzen der Säure eine hellrote Färbung; bei kurzem Schütteln trat jedoch sogleich unter starkem Schäumen und Erhitzen freiwillige Verseifung ein, wobei sich das Öl dunkelrot färbte. Beim Stehenlassen unter zeitweiligem Schütteln färbte sich das Öl in etwa 30 Min. immer dunkler, dabei ging die Farbe vom dunkeln Rot über Tiefbraun in Braunschwarz über. Die Masse wurde dabei sehr dickflüssig.

Gehärtetes Walöl zeigte dagegen auf Zusatz der Salpetersäure keine von der ursprünglichen abweichende Färbung. Die Verseifung trat trotz kräftigen Schüttelns schwieriger und unter geringerem Schäumen ein als beim ungehärteten Öl, auch war die freiwillige Erwärmung dabei nicht bedeutend. Eine Dunkelfärbung fand dabei nicht statt, auch nicht beim Erwärmen.

#### 2. Konzentrierte Schwefelsäure.

Ungehärtetes Walöl ergab zuerst eine rote Färbung, die allmählich in Braunschwarz überging. Das Gemisch wurde sehr dickflüssig.

Gehärtetes Walöl zeigte demgegenüber keinen Unterschied, die Färbung ging ebenfalls von Rot in Braunschwarz über.

**3. Gleiche Teile roter rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure.**

Ungehärtetes Walöl färbte sich im ersten Moment des Zusetzens hell-rotbraun, wurde bei der sofort und sehr stürmisch, ohne äußere Wärmezufuhr einsetzenden Verseifung dunkelrotbraun und beim Stehenlassen braunschwarz.

Gehärtetes Walöl färbte sich beim Zusetzen des Säuregemisches nicht und nahm erst bei der Verseifung schwach gelbrote Farbe an. Diese verblaßte jedoch beim Stehen wieder, sodaß schließlich wieder die gelbe Farbe des Ausgangsmaterials übrig blieb.

**4. Alkalilauge.**

Wässrige Natronlauge griff die Öle zu schwer an, deshalb wurde mit alkoholischer Kalilauge gearbeitet.

Ungehärtetes Walöl wurde in der Kälte sehr langsam, in der Wärme rasch verseift, wobei es sich rotbraun färbte. Diese Färbung blieb bestehen.

Gehärtetes Walöl wurde in der Kälte gar nicht, in geschmolzenem Zustande momentan verseift. Eine dunklere Färbung trat dabei nicht ein.

**5. Metaphosphorsäure.**

Ungehärtetes Walöl ergab mit einer dickflüssigen Lösung von Metaphosphorsäure, wie sie durch kurzes Stehenlassen von Phosphorpentoxyd an feuchter Luft erhalten wird, ohne äußeres Erwärmen eine rotbraune Färbung, die allmählich in braunschwarz überging.

Gehärtetes Walöl zeigte genau dasselbe Verhalten.

**6. Orthophosphorsäure.**

Mit einer syrupösen, etwa 80%igen Lösung von Orthophosphorsäure zeigte ungehärtetes Walöl zunächst eine hellbraune Färbung, die in kurzer Zeit in ein dunkles Schokoladenbraun überging.

Bei gehärtetem Walöl verlief diese Reaktion vollkommen negativ.

## Bellier'sche Reaktion bei gehärteten Ölen.

Die Bellier'sche Reaktion wurde nach folgender Vorschrift ausgeführt[1]: 5 ccm Öl oder geschmolzenes Fett wird mit 5 ccm farbloser Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 und mit 5 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Resorcin in Benzol in einem dickwandigen, mit Glasstopfen verschließbaren Probegläschen 5 Sekunden lang kräftig durchgeschüttelt.

Der Literaturangabe nach (l. c.) deuten rote, violette oder grüne Färbungen, die während des Schüttelns oder 5 Sekunden nach demselben eintreten, auf Anwesenheit von Pflanzenölen hin.

Die Reaktion wurde so angestellt, daß gleichzeitig eine Probe mit ungehärtetem und gehärtetem Öle nebeneinander ausgeführt wurde. Das gehärtete Öl war zuvor geschmolzen und wieder soweit abgekühlt worden, daß es gerade noch flüssig war. Das Reaktionsgemisch wurde stark geschüttelt.

Bei einem blinden Versuche ohne Anwendung von Öl zeigte sich, daß beim Schütteln mit der Säure die Benzollösung sich schwachgelb färbte. Unter derselben setzte sich, scharf getrennt, die Salpetersäure ab, diese war leuchtend orangerot mit geringem Stich ins Bräunliche.

Die Bellier'sche Reaktion wurde bei folgenden Ölen erprobt:

### 1. Walöl.

Ungehärtetes Walöl zeigte während der ersten fünf Sekunden eine schwach gelbrote Färbung. Wurde das Schütteln jedoch längere Zeit, im ganzen etwa 10 Min., fortgesetzt, so färbte es sich sehr bald schmutzig rot, dann schön purpurrot. Diese Farbe dunkelte beim Stehenlassen noch ein wenig nach, wobei sie eine violette Tönung annahm. In 4 Stunden trat keine Änderung dieser Färbung ein.

Gehärtetes Walöl zeigte selbst bei längerem Schütteln keine von der ursprünglichen, gelben, abweichende Färbung. Nur die Salpetersäure am Boden des Glases wurde rotbraun, wie beim blinden Versuch.

[1] Ztsch. f. Nahrungs- und Genußmittel XVII, S. 561 (1909).

**2. Dorsch-Lebertran.**

Die Probe mit diesem Öle, das nicht in gehärtetem Zustande vorlag, wurde hauptsächlich zum Vergleich gegenüber dem Walöl und den Pflanzenölen angestellt.

Zunächst wurde das Öl 5 Sekunden lang geschüttelt, es blieb dabei rein gelb; bei weiterem Schütteln trat aber plötzlich eine leuchtend rote- braunrote Färbung ein. Die Salpetersäure wurde rotbraun.

Mit demselben Lebertran wurde sodann eine zweite Probe angestellt, wobei er jedoch mit 2 Tropfen ungehärtetem Erdnußöl versetzt wurde. Die Färbung war dieselbe wie die ohne Zusatz von Erdnußöl erhaltene, nur etwas dunkler. Eine Violettfärbung trat nicht ein. Die Salpetersäure wurde gelbbraun.

**3. Schweineschmalz** (ungehärtet).

Beim kurzen Schütteln trat Gelbfärbung ein, dann wurde die Farbe gelbrot. Beim Stehenlassen schied sich das Gemisch in die Benzollösung, welche hellgelb, und die Salpetersäure, welche braun war.

**4. Butterfett.**

Bei ungehärtetem Butterfett trat in den ersten Sekunden Entfärbung der gelben Fett-Benzollösung ein, dafür nahm die Salpetersäure eine gelbe Färbung an. Bei weiterem Schütteln wurde eine lichte Bräunung des Gemisches beobachtet. Wurde das Glas kurze Zeit stehen gelassen, sodaß sich die Schichten trennen konnten, so erwies sich die Fettlösung als schmutzig rötlich mit braunem Anflug (ganz hell), die Salpetersäure als braun.

Gehärtetes Butterfett zeigte ebenfalls trotz längerem Schütteln nur eine ganz schwache Bräunung.

**5. Erdnußöl.**

Ungehärtetes Erdnußöl bildete beim Unterschichten mit Salpetersäure einen prächtig violetten Ring. Beim Schütteln wurde das ganze Gemisch leuchtend violett. Diese anfangs helle, durchsichtige Farbe ging beim weiteren Schütteln sehr bald in Rotbraun über, dies wurde allmählich schmutzig und

verblaßte. Dabei ging die Farbe über ein schmutziges Hellbraun in Reingelb, der Farbe des Ausgangsmaterials, über. Die Salpetersäure wurde braungelb.

Gehärtetes Erdnußöl ergab ebenfalls Violettfärbung, die jedoch sofort wieder verschwand, um einer dunkelgelben Farbe Platz zu machen. Die Salpetersäure wurde braungelb.

### 6. Soyabohnenöl.

Bei ungehärtetem Öl verlief die Bellier'sche Reaktion ähnlich wie beim ungehärteten Erdnußöl, nur war die violette Farbe dunkler und trüber, nicht so leuchtend. Nach dem Verfärben in Rot erhielt sich längere Zeit eine dunkle, rote Färbung mit braunem Unterton, erst allmählich wurde diese braun bis grünlichbraun. Die Salpetersäure war braungelb.

Gehärtetes Soyabohnenöl nahm zuerst eine hellbraune Färbung an, welche aber bald zu Gelb verblaßte. Die Salpetersäure wurde rotbraun.

### 7. Chinesisches Holzöl.

Ungehärtetes Holzöl wird zu Beginn des Schüttelns schmutzig-braun, zuerst hell, dann dunkler. In kurzer Zeit gelatinierte die ganze Masse mit dunkler Farbe. Noch in festem Zustande nahm der Inhalt des Glases ganz allmählich, während 1—2 Stunden, eine schmutzig-violette Farbe an, die jedoch nur in dünnen Schichten, an den Kanten zu erkennen war.

Gehärtetes Holzöl in geschmolzenem Zustande blieb selbst bei längerem Schütteln hellgelb, nur die Salpetersäure wurde braun.

### 8. Ricinusöl.

Ungehärtetes Öl zeigte zunächst eine schöne violette Farbe, die gleich darauf in reines Blau umschlug, allmählich grün wurde. Dieses Grün verfärbte sich allmählich zu einem trüben Graublau. Die Salpetersäure war schwachgelb gefärbt.

Gehärtetes Ricinusöl zeigte nach kurzem Schütteln eine grasgrüne Färbung. Allmählich wurde diese rötlicher, schließlich war sie rein rot geworden. Die Salpetersäure war hellgelb.

### 9. Dericinöl.

Ungehärtetes Dericinöl ergab bei der Prüfung eine schwache, gelbrote Färbung, die sich auch bei längerem Schütteln und Stehenlassen nicht änderte. Die Salpetersäure hatte sich rotgelb gefärbt.

Dasselbe Resultat hatte die Prüfung von gehärtetem Dericinöl.

### 10. Kokosnußfett.

Kokosnußfett in gehärtetem wie ungehärtetem Zustande blieb bei der Prüfung reingelb, nur die Salpetersäure färbte sich rotbraun.

## 3. Änderungen der nahrungsmittelchemischen Konstanten.

| Öl | Jod-Zahl | Säure-Zahl | Verseif.-Zahl | Reichert-Meißl-Zahl | Polenske-Zahl | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Erdnußöl | | | | | | |
| ungehärtet | 84,8 | 1,34 | — | 1,56 | 0,36 | — — — |
| gehärtet | 0,2 | 1,42 | 193,8 | 0,11 | 0,46 | 62,8° (41,5°; 65,0°) |
| Soyabohnenöl | | | | | | |
| ungehärtet | 125,1 | 6,56 | 197,5 | 0,09 | — | — — — |
| gehärtet | 0,4 | 11,46 | 192,6 | 0,13 | -- | 61,6° (52,0°; 62,5°) |
| Holzöl | | | | | | |
| ungehärtet | 160,0 | 5,30 | 197,8 | 0,35 | 0,36 | — — — |
| gehärtet | 1,9 | 7,99 | 195,6 | 0,40 | 0,34 | 69,6° (52,8°; 70,2°) |
| Dericinöl | | | | | | |
| ungehärtet | 98,5 | — | 199,5 | 5,8 | 3,05 | — — — |
| gehärtet | 7,8 | — | 184,3 | 7,12 | 3,89 | — — — |
| Ricinusöl | | | | | | |
| ungehärtet | 85,7 | 0,02 | 184,7 | 0,09 | 0,24 | — — — |
| gehärtet | 32,1 | 0,02 | 185,3 | 0,08 | 0,37 | 77,2° (40,0°; 77,8°) |
| Walöl | | | | | | |
| ungehärtet | 154,4 | 1,01 | 194,8 | 0,19 | — | — — — |
| gehärtet | 8,9 | 1,61 | 196,1 | 0,11 | — | 54,4° (43,2°; 54,8°) |
| Kokosnußfett | | | | | | |
| nngehärtet | 8,01 | 0,0 | 262,0 | 7,41 | 15,8 | 24,7° (24,3°; 25,7°) |
| gehärtet | 1,37 | 0,0 | 262,9 | 6,89 | 12,5 | 33,6° (24,8°; 36,4°) |
| Butterfett | | | | | | |
| ungehärtet | 27,7 | — | — | 29,8 | 3,75 | 32,2° (13,2°; 32,8°) |
| gehärtet | 0,81 | — | — | 27,5 | 2,64 | 43,6° (26,5°; 44,6°) |

## Änderungen der Lichtbrechung.

Die Änderungen der optischen Brechung wurden sämtlich, mit Ausnahme von der des Holzöls, am Zeißschen Butterrefraktometer bei 40° C bestimmt. Die in untenstehender Tabelle angegebenen Grade bezeichnen daher die Grade dieses Instruments. Die Brechung des Holzöls ist zu hoch, um sich noch in die Skala des Butterrefraktometers einzufügen. Sie wurde daher bei 60° C im Pulfrichschen Refraktometer bestimmt. Die Werte dafür sind entsprechend in Graden und Minuten angegeben. Die Berechnung des Brechungsindex erfolgt daraus nach der Formel $n = N^2 - \sin i^2$ [1], dabei ist N der (bekannte) Index des Prismas und i der Winkel, unter dem der Grenzstrahl die Vertikalfläche des Prismas verläßt. Es erhellt aus der Formel, daß mit steigendem Wert für den Winkel i die Größe von n abnimmt.

| Öl | | Refraktometergrade | Brechungsindex |
|---|---|---|---|
| Erdnußöl . . | ungehärtet | 55,8 | 1,4633 |
| | gehärtet | 38,9 | 1,4624 |
| Soyabohnenöl | ungehärtet | 61,8 | 1,4671 |
| | gehärtet | 42,5 | 1,4542 |
| Chin. Holzöl . | ungehärtet | 36° 11′ | 1,5104 |
| | gehärtet | 43° 44′ | 1,4668 |
| Dericinöl . . | ungehärtet | 72,0 | 1,4738 |
| | gehärtet | 54,5 | 1,4623 |
| Ricinusöl . . | ungehärtet | 67,2 | 1,4705 |
| gehärtet (Jodzahl 0) | | 58,6 | 1,4617 |
| Walöl . . . | ungehärtet | 68,2 | 1,4712 |
| | gehärtet | 43,1 | 1,4546 |
| Kokosnußfett . | ungehärtet | 35,1 | 1,4489 |
| | gehärtet | 34,9 | 1,4487 |
| Butterfett . . | ungehärtet | 40,8 | 1,4529 |
| | gehärtet | 36,1 | 1,4496 |

[1] Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 4. Aufl., S. 140.

## 4. Versuche zur Isolierung der durch die Härtung gebildeten Fettsäuren bei einigen Ölen.

Es war von Interesse, festzustellen, ob in den einzelnen Ölen höhere Homologe der Ölsäure vorhanden sind. Diese müßten durch die Hydrierung in höhere Homologe der Stearinsäure übergehen und sich nach dem Abtrennen der übrigen Fettsäuren von diesen durch ihren höheren Schmelzpunkt und durch ihre Molekularformel unterscheiden.

### Zusammensetzung von gehärtetem Ricinusöl.

Zunächst wurden zwei gehärtete Proben untersucht, deren erste die Jodzahl 36,4, deren zweite die Jodzahl 18,5 zeigte. Beide Öle wurden mit Kalilauge verseift und daraus die Fettsäuren abgespalten. Wir bezeichnen die der ersten Probe mit A, die der zweiten mit B.

### A.

80 g Fettsäuren wurden in 55 ccm 96%igem Alkohol gelöst und über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich aus dieser Lösung hintereinander eine Reihe von Kristallisationen aus, deren Reihenfolge hier angegeben sei. Jede Kristallfraktion wurde mit einer Nummer versehen.

In 18 Stunden fiel aus Fraktion Ia. Diese wog 73 g. Der Schmelzpunkt wurde nicht festgestellt.

In weiteren 24 Stunden fiel aus Fraktion Ib. Diese wog 6 g. Schmelzpunkt: 62,6° (53,8°; 63,0°).

In weiteren 22 Stunden fiel aus Fraktion Ic. Diese wog 0,3 g.

Die übrigbleibende Muttterlauge wurde eingedunstet.

Da die Fraktion Ia die Hauptmenge der ursprünglichen Fettsäuren ausmachte und diese daher noch stark vermischt enthalten mußte, wurde sie in 110 ccm abs. Alkohol gelöst und wieder auskristallisieren lassen. Die dabei ausgeschiedenen Fraktionen sind folgende:

In 24 Stunden fiel aus Fraktion IIa, sie wog 13,5 g und schmolz bei 69,5° (57,6°; 70,1°),

In 22 Stunden fiel aus Fraktion IIb, sie wog 1,5 g und schmolz bei 62,6° (57,0°; 65,0°),

In 48 Stunden fiel aus Fraktion IIc, sie wog 5,5 g und schmolz bei 62,4° (48,6°; 63,6°).

Der Rest wurde eingedunstet, er stellte eine schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig weiche Masse dar.

Fraktion IIa wurde nochmals in 30 ccm abs. Alkohol gelöst und daraus Fraktion IIIa vom Gewicht 7,0 g gewonnen. Sie schmolz bei 70,6° (66,5°; 77,8°).

In gleicher Weise wurde Fraktion IIc in 11 ccm abs. Alkohol gelöst und daraus 3,5 g (Fraktion IIIc) auskristallisieren lassen. Der Schmelzpunkt dieser Fraktion lag bei 64,5° (54,6°; 66,7°).

Durch Elementaranalyse wurde die Zusammensetzung dieser beiden Fraktionen ermittelt:

| Fraktionen | Substanz g | $CO_2$ g | $H_2O$ g | Prozent an C | Prozent an H | Prozent an O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| IIIa | 0,1670 | 0,4422 | 0,1766 | 72,21 | 11,75 | 16,04 |
| IIIc | 0,1751 | 0,4688 | 0,1831 | 73,02 | 11,62 | 15,36 |

Als Jodzahlen ergaben sich für IIIa 12,25, für IIIc 30,0.

Zum Vergleich seien hier die berechneten Werte für die Zusammensetzung einiger Fettsäuren angegeben, welche für das gehärtete Ricinusöl in Betracht kommen:

| | Schmelzpunkt | Prozent an C | Prozent an H | Prozent an O |
|---|---|---|---|---|
| Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ | 69,30° | 75,97 | 12,76 | 11,27 |
| Oxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_3$ | 77—79° | 71,92 | 12,08 | 16,00 |
| Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_4$ | 142° | 68,29 | 11,48 | 20,23 |
| Ricinolsäure, $C_{18}H_{34}O_3$ | unter Zimmertemperatur | 72,41 | 11,49 | 16,10 |

Durch Vergleichung dieser Werte ersieht man, daß diese Fraktionen noch keineswegs reine, einheitliche Fettsäuren darstellen. Der Schmelzpunkt und die chemische Zusammensetzung deuten darauf hin, daß Oxystearinsäure vorhanden ist. Beide lassen aber auch vermuten, daß noch andere, ungesättigte Säuren zugegen sind, eine Vermutung, die durch die hohen Jodzahlen bestätigt wird.

Es war daher interessant, die Zusammensetzung des Öls nach weitergehender Härtung zu untersuchen. Dafür kam die eingangs erwähnte Probe B von der Jodzahl 18,5 in Betracht.

**B.**

70 g Fettsäuren wurden in 210 ccm abs. Alkohol gelöst. In 16 Stunden, über Nacht, waren sie zum weitaus größten Teile wieder ausgefallen, sodaß der Kolbeninhalt einen steifen Brei bildete. Deshalb wurden noch 150 ccm Alkohol zugesetzt. Aber schon in 2 Stunden hatte sich abermals ein dicker Brei gebildet. Daher mußten nochmals 130 ccm Alkohol zugegeben werden. Das Verhältnis von diesem zu den Fettsäuren betrug daher jetzt 7:1. Die Ausscheidungen waren folgende:

| Dauer der Kristallisation | Fraktionen | Gewicht g | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 24 Stunden | Ia | 48,5 | 72,2° (59,5°; 73,4°) |
| 46 „ | Ib | 5,5 | 73,0° (51,2°; 73,3°) |
| Z. T. eingedunstet | Ic | 10,5 | 63,2° (26,5°; 65,3°) |

Der Rest wurde eingedunstet, er war schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas weich. Fraktion Ia wurde weiter in 300 ccm Alkohol (1:5) aufgelöst, es mögen die einzelnen Kristallfraktionen folgen:

| Dauer der Kristallisation | Fraktionen | Gewicht g | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 36 Stunden | IIa | 20,5 | 75,8° (63,4°; 76,4°) |
| 58 Stunden | IIb | 0,5 | 76,2° (71,2°; 76,8°) |
| 14 Stunden | IIc | 1,25 | 76,6° (59,5°; 76,8°) |

Der Rest wurde wieder eingedunstet. Fraktion IIa wurde nochmals umkristallisiert, aus 100 ccm Alkohol (1:5).

| Dauer der Kristallisation | Fraktionen | Gewicht g | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 2 Stunden | IIIa | 1,0 | 80,0° (73,6°; 80,8°) |
| 3 Stunden | IIIb | 0,75 | 79,8° (56,0°; 80,6°) |
| 14 Stunden | IIIc | 5,75 | 76,0° (51,4°; 76,6°) |

Der Rest wurde eingedunstet.

Die beiden höchstschmelzenden Fraktionen, IIIa und IIIb, wurden nochmals aus 5,25 ccm Alkohol umkristallisiert. Nach 24 Stunden hatten sich 0,75 g abgeschieden (Fraktion IVa), die ziemlich scharf bei 79,0—80,4° schmolzen.

In gleicher Weise wurden durch Umkristallisieren von IIIc aus 16,5 ccm Alkohol 5,25 g einer Fraktion IVb erhalten, die bei 75,6° schmolz (Beginn des Erweichens 56,6°, Völligklarwerden 76,9°). Durch Verbrennungsanalyse dieser beiden Fraktionen und der Ib wurde ermittelt:

| Fraktionen | Substanz g | $CO_2$ g | $H_2O$ g | Prozent an C | Prozent an H | Prozent an O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| IVa | 0,1504 | 0,3957 | 0,1643 | 71,75 | 12,14 | 16,11 |
| IVb | 0,1528 | 0,4020 | 0,1634 | 71,75 | 11,88 | 16,37 |
| Ib | 0,1635 | 0,4313 | 0,1734 | 71,94 | 11,78 | 16,28 |

Die Jodzahlen waren:

| | |
|---|---|
| IVa | 0,00 |
| IVb | 3,43 |
| Ib | 9,89. |

Auch bei einigen der übrigen Fraktionen wurde die Jodzahl bestimmt:

| | |
|---|---|
| Rest der Reihe II: | 18,90 |
| Ic: | 24,23 |
| Rest der Reihe I: | 39,33. |

Aus obigen Elementaranalysen und Schmelzpunkten ergibt sich nun folgendes: Fraktion IVa besteht aus reiner Oxystearinsäure, Fraktion IVb enthält in der Hauptsache dieselbe Fettsäure, daneben jedoch noch, entsprechend ihrer positiven Jodzahl, geringe Mengen ungesättigter Säuren. Dasselbe ist in erhöhtem Maße bei Ib der Fall. Da nun alle anderen Fraktionen an Schmelzpunkt und Jodzahl ähnliche Werte ergeben wie diese drei Fraktionen, so resultiert für die gesamte Fettsäurenprobe diese Zusammensetzung: Der Hauptmenge nach setzt sich gehärtetes Ricinusöl von der Jodzahl 18,5 zusammen aus Glyceriden der Oxystearinsäure, ein Teil der Ricinolsäure ist jedoch noch ungesättigt vorhanden.

Frühere Untersuchungen[1] hatten nun ergeben, daß im ungehärteten Ricinusöl eine Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkte 142—144° in geringen Mengen anwesend sei. Bei meiner Untersuchung hatte sich dieselbe bisher der Beobachtung entzogen. Es wurde daher versucht, durch Anwendung eines anderen Lösungsmittels aus einigen größeren hochschmelzenden Fraktionen obiger Versuche diese Säure zu isolieren. Es wurden daher an Fraktion A Ib Kristallisierversuche mit Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Aceton angestellt.

**1. Chloroform.**

Die Fettsäuren lösten sich sehr leicht, eine gute Kristallisation war nur sehr schwer zu erhalten.

**2. Petroläther.**

Bei Anwendung dieses wie auch des nachfolgenden Lösungsmittels lösten sich die Fettsäuren in der Kälte nur sehr wenig, in der Hitze auch nicht allzu schnell, aber wenigstens vollständig auf. Beim Erstarren selbst einer sehr verdünnten Lösung schieden sich die Fettsäuren als dicke Gallerte aus. Kristalle konnten nie erhalten werden.

---

[1] Guillard, Bull. Soc. Chim. 3. Ser. XIII, S. 238, mitgeteilt im Beilstein, Bd. I, Erg.-Bd., S. 275.

### 3. Schwefelkohlenstoff.

Auch hier bildete sich beim Erstarren stets eine Gallerte.

### 4. Aceton.

Aus diesem Lösungsmittel kristallisierten die Fettsäuren aus, zunächst aus wenig Lösungsmittel als dicker Brei, aus verdünnter Lösung jedoch langsamer. Sie schossen dabei in kleinen runden, blumenkohlähnlichen Kristallgebilden an, von kreidigem Aussehen, sehr leicht zerreiblich.

Daher wurde zur weiteren fraktionierten Umkristallisierung Aceton benutzt. Ich nenne diese Versuchsreihe C.

## C.

Der Rest der Reihe A II wurde mit der Fraktion A Ic vereinigt, zusammen 18 g, und in 126 ccm Aceton gelöst (1:7). Es schieden sich aus:

| Dauer der Kristallisation | Fraktionen | Gewicht g | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 2 Stunden | Ia | 11,5 | 76,6° (35,0°; 78,7°) |
| 3 „ | Ib | 1,5 | 74,8° (67,6°; 75,8°) |
| 15 „ | Ic | 1,5 | 65,4° (52,5°; 68,6°) |
| Eingedunstet | Id | — | — |

Fraktion Ia, in 92 ccm Aceton gelöst (1:9) ergab: in 4 Stunden 4,0 g vom Schmelzpunkte 81,0° (Fraktion IIa) und einen Rest IIb, die IIa wurde wieder in 140 ccm Aceton gelöst (1:32), es schied sich aus:

| Dauer der Kristallisation | Fraktionen | Gewicht g | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 15 Stunden | IIIa | 1,75 | 81,4° (67,2°; 82,5°) |
| 4 „ | IIIb | 0,45 | 80,7° (76,9°; 82,2°) |
| Z. T. eingedunstet | IIIc | 0,75 | 79,6° (59,4°; 83,6°) |
| Eingedunstet | IIId | 0,35 | 74,4° (44,4°; 90,4°) |

Die Jodzahlen waren die folgenden:

| | |
|---|---|
| IIIa | 0,18 |
| IIIc | 3,83 |
| IIb | 25,86. |

Es war also nicht gelungen, höherschmelzende Fraktionen in größerer Menge zu erhalten. Störend machte es sich bemerkbar, daß noch immer ungesättigte Bestandteile vorhanden waren. Es wurde infolgedessen ein Ricinusöl bis zur Jodzahl 0,5 reduziert und die aus diesem abgetrennten Fettsäuren fraktioniert kristallisieren gelassen. Ich nenne diese Versuchsreihe D.

**D.**

160 g Fettsäuren, Schmelzpunkt 71,2° (45°; 80,4°), wurden in 640 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Fraktionen waren folgende:

| Dauer der Kristallisation | Fraktionen | Gewicht g | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| 2 Stunden | Ia | 8,5 | 128,0° (63,0°; 139°) |
| 3 „ | Ib | 11,0 | 77,0° (63,0°; 87,5°) |
| 16 „ | Ic | 59,0 | 73,4° (63,0°; 74,6°) |
| 3 „ | Id | 5,0 | 72,8° (58,9°; 74,6°) |
| 12 „ | Ie | 12,5 | 72,6° (58,4°; 74,4°) |
| 12 „ | If | 6,0 | 72,2° (55,4°; 74,2°) |
| 3 „ | Ig | 8,0 | 72,0° (54,2°; 73,4°) |
| 2 „ eingedunst. | Ih | 17,0 | 69,6° (52,9°: 73,3°) |
| Z. T. eingedunstet | Ii | 9,0 | 67,4° (50,6°; 71,3°) |
| Völlig „ | Ik | 3,0 | 59,9° (37,6°; 69,0°) |

Durch Extrahieren der Filter und des beim Trockenpressen benutzten Filtrierpapiers wurde erhalten:

| Fraktionen | Gewicht g | Schmelzpunkt |
|---|---|---|
| Il | 5,0 | 73,6° (61,8°; 79,4°) |
| Im | 14,0 | 66,6° (38,9°; 69,6°) |

Zur besseren Reinigung wurde Fraktion Ia nochmals aus 255 ccm abs. Alkohol umkristallisiert, in 2 Stunden fielen 3,5 g aus vom Schmelzpunkt 142,5° (137,2°; 148,0°) (Fraktion IIa). Es wurden nun einige Verbrennungsanalysen ausgeführt, ihre Resultate sind:

| Fraktionen | Substanz g | $CO_2$ g | $H_2O$ g | Prozent an C | Prozent an H | Prozent an O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| II a | 0,1996 | 0,5018 | 0,1962 | 68,57 | 11,00 | 20,43 |
| I e | 0,2061 | 0,5581 | 0,2204 | 73,85 | 11,97 | 14,18 |

Die berechneten Werte sind dem gegenüber:

| | Prozent an C | Prozent an H | Prozent an O |
|---|---|---|---|
| Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_4$ | 68,29 | 11,48 | 20,23 |
| Oxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_3$ | 71,92 | 12,08 | 16,00 |
| Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ | 75,97 | 12,76 | 11,27 |

Aus den Schmelzpunkten der Reihe der Kristallfraktionen und aus diesen Analysen geht hervor, daß eine kleine Menge, etwa 2,5% der gesamten Fettsäuren, reine Dioxystearinsäure vorhanden ist. Die Oxystearinsäure, die die Hauptmenge der Säuren meiner früheren Versuche ausgemacht hatte, war infolge der weitgehenden Reduktion großenteils in Stearinsäure übergeführt worden. Die für Ie, eine der mittleren Fraktionen, erhaltenen Elementarwerte stellen also Mischwerte zwischen der Oxystearinsäure und der Stearinsäure dar. Um diese Verhältnisse noch genauer zu untersuchen, wurden noch einige weitere Analysen ausgeführt.

| | Substanz g | $CO_2$ g | $H_2O$ g | Prozent an C | Prozent an H | Prozent an O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Gesamtsäuren | 0,2056 | 0,5442 | 0,2230 | 72,19 | 12,14 | 15,67 |
| Unverseiftes Fett | 0,2013 | 0,5396 | 0,2108 | 73,20 | 11,72 | 15,08 |

Zum Vergleich mit diesen Werten seien einige berechnete Werte angeführt:

| | Prozent an C | Prozent an H | Prozent an O |
|---|---|---|---|
| Tristearin | 76,59 | 12,64 | 10,77 |
| Tris-Dioxystearin-Glycerid | 69,17 | 11,48 | 19,35 |
| Tris-Oxystearin-Glycerid | 72,69 | 11,99 | 15,32 |

Diese Analysen bestätigen das oben Gesagte.

Es wurden dann noch einige Acetylzahlen bestimmt, des Vergleichs wegen auch von einigen der älteren Proben, um den Prozentgehalt an Oxystearinsäure festzustellen.

| | Acetylsäurezahl | Acetylverseifungszahl | Acetylzahl | Prozent an Oxysäure |
|---|---|---|---|---|
| Ricinusöl, Jodzahl 0,5 | 159,4 | 250,29 | 90,89 | 52,16 |
| Fraktion D Ii | 149,0 | 237,2 | 108,2 | 62,89 |
| Fraktion D Ic | 153,1 | 238,3 | 86,2 | 49,22 |
| Ricinusöl, Jodzahl 18,5 | 156,9 | 293,3 | 136,4 | 81,25 |
| Fraktion A IIIa | 156,3 | 303,5 | 147,2 | 88,45 |

Die Bestimmung der drei Zahlen wurde nach Benedikt und Ulzer[1] ausgeführt: Etwa 20 g der freien Fettsäure wurden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid acetyliert, vom Überschuß an Essigsäureanhydrid dann durch mehrmaliges Auskochen mit destilliertem Wasser befreit und durch Filtrieren im Luftbad gereinigt. Die Bestimmung der Acetylsäurezahl und der Acetylverseifungszahl geschah in derselben Weise, wie sonst bei nicht acetylierten Ölen die Bestimmung der Säure- und der Verseifungszahl. Die Acetylzahl ergab sich aus der Differenz. Sie bezeichnet nämlich, nach der Definition Benedikt-Ulzers, die Anzahl der Milligramme Ätzkali, die zur Neutralisation der aus einem Gramme der acetylierten Fettsäure durch Verseifung erhaltenen Essigsäure notwendig ist.

[1] Monatshefte f. Chemie VIII, S. 46 (1887).

Da nun bei den Oxyfettsäuren an Stelle jeder OH-Gruppe ein Essigsäurerest eintritt, läßt sich aus der Menge der gefundenen Essigsäure in der von obigen Autoren angegebenen Weise[1] berechnen, wieviel Prozent an Oxysäuren im Fettsäuregemisch enthalten waren. Es ist dabei vorauszusetzen, daß die acetylierten Fettsäuren keine Anhydride enthalten und daß ferner nur eine Oxyfettsäure von bekanntem Molekulargewicht vorhanden ist. Es ist im vorliegenden Falle zwar neben der Oxystearinsäure auch noch eine Dioxystearinsäure zugegen. allein in so geringer Menge, daß sie bei der Berechnung vernachlässigt werden kann.

### Zusammensetzung von gehärtetem Chin. Holzöl.

Chinesisches Holzöl ist eines der am stärksten trocknenden Öle, stärker noch als Leinöl. Es war daher von Interesse, zu sehen, ob dasselbe nur Säuren mit 18 Kohlenstoffatomen enthielt, oder auch noch höhere Homologe. Die Untersuchung der gehärteten Probe mußte darüber Aufschluß geben können. Denn wenn wirklich höhere Homologe im Holzöl enthalten sind, so müssen diese durch die Härtung in höhere Homologe der Stearinsäure übergegangen sein. Es kam mir daher darauf an, die höchstschmelzenden Fraktionen des Holzöls kennen zu lernen. Dazu wurden wieder, wie schon bei Ricinusöl geschehen, die Fettsäuren abgetrennt und fraktioniert auskristallisieren gelassen. Aus 60 g Fettsäuren erhielt ich so eine Fraktion Ia von 30,0 g, deren Schmelzpunkt bei 66,8° lag. Bei weiterem mehrfachen Umkristallisieren aus Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 69,2°, durch wiederholtes Auskristallisieren wurde er nicht verändert. Die Elementaranalyse ergab die genaue Zusammensetzung der Stearinsäure:

0,2065 g Subst.: 0,5742 g $CO_2$, 0,2372 g $H_2O$.

Gef: C=75,83%; H=12,76%; O=11,41%.

Für $C_{18}H_{36}O_2$ ber: C=75,97%; H=12,76%; O=11,27%.

[1] Monatshefte f. Chemie XI, S. 77 (1890).

Da auch die übrigen Kristallfraktionen nicht sehr in ihren Analysenbefunden von diesen Werten abwichen, so ist damit erwiesen, daß Säuren von einem höheren Kohlenstoffgehalt als $C_{18}$ im Chinesischen Holzöl nicht vorhanden sind.

Nach Abschluß dieser Arbeit stellte ich aus der Literatur fest, daß auch Normann und Hugel[1] bei Arbeiten über das gehärtete Holzöl zu ähnlichen Ergebnissen gelangt sind. Meine Angaben werden also dadurch bestätigt.

[1] Chem.-Ztg. Repert. 1913, S. 864.

## Lebenslauf.

Ich, Friedrich Albert Karl Heber, ev.-luth. Bekenntnisses, wurde am 23. Juni 1891 in Eisleben geboren als Sohn des Kaufmanns Albert Heber. Von Ostern 1897—1900 besuchte ich in Eisleben die I. Bürgerschule, von da ab das Kgl. Luther-Gymnasium. Michaelis 1907 siedelten meine Eltern nach Leipzig über, hier besuchte ich das Städt. Gymnasium zu St. Thomä, das ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Danach begann ich das Studium der Chemie und Mineralogie an der Universität Freiburg i. B. Vom 2. Semester ab setzte ich dieses an der Universität Leipzig fort, besuchte im 6. Semester die Kgl. Technische Hochschule zu Berlin, um sodann im 7. Semester wieder nach Leipzig zurückzukehren.

Am 25. Juli 1912 bestand ich in Leipzig den Anorganischen Teil des Verbandsexamens sowie am 15. Oktober 1912 ebendaselbst die Zusatzprüfung für Mineralogie. Am 17. Januar 1913 beschloß ich zu Berlin das Verbandsexamen mit dem Organischen Teile. Während der Frühjahrs- und der Herbstferien 1913 war ich als Hilfsassistent in der Chemischen Untersuchungsanstalt beim Rate der Stadt Leipzig tätig.

Allen meinen Lehrern bin ich zu großem Danke verpflichtet. Insbesondere aber spreche ich Herrn Professor Dr. C. Paal meinen aufrichtigsten Dank aus für die mannigfache Unterstützung und Anregung, die mir von ihm während meines Studiums und vor allem bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit zuteil geworden ist.